منشورات جامعة حلب
كلية العلوم



الفيزياء الحرارية الاحصائية

الدكتور
عصام سفريني

الدكتور
عبد القادر حريري

لطلاب السنة الثالثة

ف ٠ ك

مديرية الكتب والمطبوعات الجامعية
١٤١٩ هـ - ١٩٩٨ م

بسم الله الرحمن الرحيم

المقدمة

الفيزياء علم دراسة الطبيعة وكل ظواهرها، يسعى الى فهم هذه الظواهر وكشف أسرارها والبحث عن القوانين التي تتحكم فيها . ولا ريب أن الانسان منذ أقدم العصور قد سعى حثيثا بمراقبته لهذه الظواهر لوضع القوانين الاساسية لها ولعل من أهمها قوانين نيوتن الثلاثة والتي تعتبر آساسا للميكانيك الكلاسيكي المعروف والخاص بدراسة حركات الاجسام في الطبيعة. وكما نعلم هذه القوانين تسمح لنا بتحديد زمان ومكان حركة أي جسم في الماضي أو المستقبل اذا علمنا موضعه ومكانه في لحظة ما .وهذا ما يعرف بمبدأ الحتمية في الميكانيك الكلاسيكي (التقليدي) .

لا ريب أن كافة الظواهر الطبيعية منذ أقدم العصور قد تم تفسيرها استنادا الى مفهوم ميكانيكي لانه أقرب المفاهيم الى حواس الانسان لما لحركة الاجسام في حياته من أثر (حركة سقوط الاجسام - حركة المشي - التدحرج وما شابه ذلك مما يلاقيه الانسان في حياته اليومية) . وفي كل هذه الحركات يظهر مفهوم " الاستمرار"، استمرارية الحركة خلال زمن تطبيق قوة التأثير مثلا . لذا سعى الانسان الى تفسير كافة الظواهر الطبيعية وفق نفس الطريقة من التفكير وكأن الظواهر الطبيعية ما هي الا حوادث مستمرة في طبيعتها ، ويتلخص هذا المفهوم بأن :

" كل الظواهر الفيزيائية يمكن ردها الى أسباب ميكانيكية لانها قابله للتفسير بعبارات الحركات الموءثرة على ذرات الجسم الداخله في الظاهره المدروسه ".

فالضوء مثلا انما هو عبارة عن حركة اهتزازية لامواج مرنة " هكذا قال كريستيان هوجنز Hugens في موسوعته عن الضوء التي ظهرت عام 1690 ، وذلك بدءا من التجارب التي لاحظها ،وتلك التي كانت معروفة مسبقا عن الضوء في عصره . وهذا التفسير لا زال الى يومنا هذا صالحا نسبيا . وقد كان لهوجنز هذا فكرة واضحة عما يمكن لنظرية أن تقدم الى علم الفيزياء :

" ان نظرية مبنية على عدد من المبادىء يمكن اعتبارها مبرهنة عندما تكون النتائج المستخلصه من هذه المبادىء في اتفاق تام مع الظواهر التي نعرفها بالتجربة وبشكل خاص اذا كان عددها كبيرا ، وخاصة أيضا اذا تصورنا ظواهر جديدة تتفق والفرضية المطروحة ويلاحظ أنها تنطبق مع ما يُنتظر وفقا لهذه النظرية " .

ان هذا التفكير يوحي بأن علم الفيزياء هو علم بحيث يجب أن يسمح لنا بالتنبوء . فاذا كانت النظرية شاملة ، فان كل التجارب المعروفة لدينا او تلك التي قد تظهر في المستقبل سيمكن تفسيرها استنادا الى هذه النظرية والا فانها لا تعتبر صالحة . لقد اعتقد هوجنز ان من المسموح له أن يأخذ بعين الاعتبار عدد صغير فقط من التجارب فكانت بذلك قدراتها البرهانية محدوده نسبيا . ولكن الحال تغيرت عندما جاء فرينل (1788– 1827) بتجاربه على ظواهر التداخل والانكسار التي دلت على الطبيعة الموجية للضوء ،عندها طُرح السوءال فيما اذا كانت التجربة تبرهن

أيضا وجود حركة موجية "ميكانيكية" كسبب للضوء ، لم يكن لفرينل أي سبب للشك في ذلك . في ذلك العهد لم تكن الامواج الكهرطيسية معروفة بعد ، ولم تكن تعرف سوى الامواج الميكانيكية المحدثة باضطراب في وسط مادي . فلِمَ البحث عن سبب الضوء في مجال آخر وخصوصا أن هذا التفسير الميكانيكي يكفي لتفسير كل التجارب والظواهر الضوئية المعروفة في ذلك الوقت ؟

من المدهش فعلا اليوم ان فرينل استطاع أن يقوم بهذا البرهان . ذلك أن الضوء يقوم في الواقع على ظاهرة كهرطيسية وليس على ظاهرة ميكانيكية . فهل يعني ذلك أننا نستطيع أن نقيم نظرية صحيحة من الضوء دون حاجة الى معرفة ما هو الضوء ؟

اذا استطعنا أن نجيب بصورة مُرْضية على هذا السؤال فان جزءا كبيرا مما قد يبدو لنا للوهلة الاولى غريبا في الفيزياء الكوانتيه ، التي سنتعرض لنتائجها في هذا الكتاب ، سيكون أقل غرابة بكثير مما بدا لنا أول الامر .

ان الفيزيائي بفحصه لمجموعة من الظواهر يصل دوما الى معرفة "التركيب" للظاهرة الاساسية التي يدرسها . يعزى هذا التركيب الى ما يتبقى من الظاهرة عندما يُطرح منها جانبا كل ما لا يمكن قياسه ، وبالتالي ما لا يعبر عنه بعدد ، تبقى عندها علاقة أو عدة علاقات بين المقادير القابلة للقياس - أو بقول آخر قانون قابل للتطبيق على هذه المقادير . ما نريد أن نصل اليه هو أنه ليس من المجدي معرفة ما يستتر خلف مجموعة معطاة من الظواهر كي نكشف عن تركيبها . ذلك لان الفيزيائي يترك جانبا كل ما هو غير

ممكن على القياس . لنأخذ الحالة الكثيرة الفائدة لنا وهي حالة الضوء . ماذا عرف فرينل ؟ ان شدة الاضاءة هي ما يمكن قياسه في الضوء وانها تظهر في تجارب التداخل في نقطة ما وعند لحظة ما ، فاستدل أن شدة الاضاءة تابعة للمكان وللزمان . قام فرينل بقياسها بعناية وهيأ من ذلك قانونا يتفق بصورة قاطعة ودقيقة مع ما يساويه من أجل حركة موجية في وسط مرن . وبعبارات اخرى برهن بالتالي على أن الضوء يتبع لنفس التركيب الذي لحركة موجية أو بقول أبسط إن الضوء "هو " حركة موجية .

هذا البرهان يبقى صحيحا فقط حين نرده الى معارف فرينل من التجارب التي كان يعرفها آنذاك ، في الواقع اذا اتفقت ظاهرتان في نفس التركيب ، فهما اجمالا متطابقتان بالنسبة للفيزيائي لانهما لا تكشفان له عن أية سمات تسمح له بالتمييز بينهما .

أما لماذا تُركت جانبا النظرية الميكانيكية للضوء لصالح المفهوم الكهرطيسي فذلك لان تجارب اكثر تطورا بينت أنه وان يكن هناك تشابه في التركيب بين الضوء والامواج المرنة الميكانيكية فان هذا التشابه لم يكن تاما ، ولما كانت الظواهر الكهرطيسية قد اكتشفت فقد تبين فيما بعد ان الضوء ظاهرة موجية كهرطيسية . أما الملامح التركيبية التي ربطت بين ظاهرة الضوء والكهرطيسية فهي تعود أساسا الى علاقة ماكسويل التي تنص على أن شدة الانكسار في وسط ما تعتمد على قيم بعض الثوابت المميزة للسلوك الكهرطيسي لهذا الوسط .

اذا كان الضوء قد توقف من مساعدة المفهوم الميكانيكي للطبيعة فان هذا المفهوم قد عانى الكثير من الظواهر الحرارية التي ردت الى حركات عشوائية غير منتظمة لذرات وجزيئات .ولم يعد

بالامكان تفسير الحرارة بمفهوم ميكانيكي منذ أن بين خوليـوس ماير و هلمهولتز أن الحرارة ليست بمادة وانما طاقة . عندها أمكن تصور أن جزيئات الغاز مثلا تتحرك وتتصادم فيما بينها بصـورة عشوائية وأن صدمها لجدران الوعاء الذي يحتويها ينتج ضغطا هـو ضغط الغاز .

منذ تلك اللحظة اصبح تفسير كل الظواهر المرتبطة بالحرارة بعبارات مادية سهل التصور . ولعل هذا هو الانجاز الكبير الـذي قدمته النظريه الحركية الحرارية التي بقيت صالحة الى يومنا هـذا لتكون أنموذجا غالبا في تفسير الكثير من ظواهر الفيزياء الحديثة المجرده . هذه الكمالية تعود الى واقع ان هذه النظرية تتجنب الاستثناء وتسمح بالاعتقاد أن كل الظواهر الطبيعية تخضع الى ضرورة منطقية . ان لغاز ما خاصية أن يطبق على جدران الوعاء الذي يحتويه ضغطا متزايدا عندما يُسخن او يُضغط . لماذا ؟ ليس في الواقع مـا هو اوضح من التفسير الذي تعطيه النظرية الحركية . ان الضغط يحدث نتيجة حركة الجزيئات التي تصدم الجدران . فرفع درجة الحـرارة يوءدي الى زيادة قوة الصدم على الجدران ، بينما تناقص الحجـم يزيد من التركيز ، وفي كلتا الحالتين تزداد شدة الضغط .

ان هذا تفسير يبدو واضحا بصورة تامة ويسمح بالاعتقاد أنـه يجب ان يرضي شخصا لم يدرس الفيزياء على الاطلاق خلال حياته . وهـو يتخذ نفس اتجاه تفكير هوجنز بأنه " يجب فهم اسباب جميع الظواهـر الطبيعية بتعابير الميكانيك ".

ان التمثيل الميكانيكي في الواقع لا يمدنا بفهم – ان صح التعبير – وانما بتمثيل مادي Concrète للظواهر الحرارية . ان السمة المادية لنظرية ترضي النفوس لدرجة أنها تستطيع ان تضل تفكير فيزيائي لامع كهوجنز بحيث وجب في هذه الحالة، الانتظار قرنين من الزمان كي يحل بدلا عن نظريته تفسير حقيقي .

اذا كانت فائدة النظرية الحركية أمرا جليا، فان فائدة التمثيل المادي ينبغي الا تكون امرا زائدا عن حده . ان الغاية من نظرية ما هي دوما فهم الظواهر الملاحظة بوساطة مجموعة من القوانين الطبيعية (الفيزيائية) : فكلما قل عدد هذه القوانين ،كانت النظرية أفضل في تحقيق الغاية المرجوه منها . وبالتالي بين نظريتين متنافستين في تفسير ظاهرة ما ، تكون الافضلية لتلك التي تحوي أقل عدد ممكن من القوانين . هناك نظريتان متنافستان للظواهر الحرارية : النظرية الترموديناميكية والنظرية الحركية . كلتاهما تعتبر أن الحرارة طاقة . الا أن الاولى لا تعين لنا أكثر من السمة Caractère ، في حين أن الثانية ترى حركة عشوائية لجزيئات وذرات . هذا القانون الاخير هو اذا الاكثر اقتصادا لانه يأخذ بعين الاعتبار مجمل الحوادث الحرارية مع عدد أقل من تلك التي يتطلبها الترموديناميك . لنأخذ كمثال على ذلك حالة التوازن لغاز ما، وهي تتعين بعلاقة بين الحجم والضغط ودرجة الحرارة تعتبرها النظرية الترموديناميكية كعلاقة يجب ان نقبل بها دون ردها الى أي مفهوم آخر، في حين أن النظرية الحركية تسمح " بشرح " حالة التوازن هذه اذ تتبع هنا مبادئ الميكانيك ، وبالتالي ليس لها مقام قانون محدد . اضافة الى انها تفصح عن علاقات وبالتالي تراكيب الظواهر

التي لاتظهر على الاطلاق في النظرية الترموديناميكية وتبيان القيم الصحيحة للحرارة النوعية لبعض الغازات التي تعجز عنها النظرية الترموديناميكية . ولعله يمكن للفيزياء الميكانيكية ان تعتبرها نصرا كبيرا لها .

قوانين النظرية الحركية الحرارية كقوانين احصائية :

بيد أنه لا ينتج مما سبق مع ذلك أن الحرارة تظهر كطاقة ميكانيكية فقط في النظرية الحركية . لا شك أن ما قدمته هذه النظرية كان مصيريا ، الا أنها أثارت مباشرة مشكلة التطبيق . اذا اردنا أن نتداول بالدراسة جملة مادية معطاة استنادا الى قوانين الميكانيك ،فانه يجب معرفة الحالة البدائية للجملة بشكل دقيق أي معرفة مكان وسرعة كل جزء من أجزاء الجملة . في هذه الحالة فقط يمكننا أن نخمن الحالة النهائية لهذه الجملة . ومع ذلك فانه لا يمكن هنا أن نحدد امكنة وسرعات عدد غير قابل للعد من الجزيئات التي يحتويها جسم ماكروسكوبي . بمجرد قيامنا ببعض القياسات الدقيقة نرى أن هناك احتمالات متنوعة ومتعددة الى ما لا نهاية ستبقى موجودة فيما يخص الحالة الميكروسكوبية للجملة . يوافق كل من هذه الاحتمالات حالة نهائية مختلفة ؛ وبعبارة أخرى ان عينة نختارها للحالة البدائية لجسم ماكروسكوبي لا تسمح لنا الا بتنبوءات فيها ليس عن حالته المستقبليه . ان مبدأ الحتمية الذي ينص على أن نفس السلسلة من الحالات المتعاقبة ينبغي بالضرورة ان تنتج بدءا من نفس الحالة البدائية (الماكروسكوبية) ، هذا المبدأ لم تعد له قيمة من أجل جملة تتألف من عدد كبير جدا من الجزيئات . وهذا

لا يناقض من حيث المبدأ وجهة النظر التقليدية التي يقوم عليها الفيزياء الكلاسيكي ، ولكن يُفسر بعدم قدرتنا على معرفة دقيقة للحالة الميكروسكوبيه للجملة ،شرط بحيث ان غيابه لا يسمح لنا بأية تنبوءات .

وقد وجدنا بالمقابل ان نظرية فيزياثية لا تكون صالحة ما دامت لا تسمح لنا بالتنبوءات . فكيف يمكن للنظرية الحركية الحرارية أن تستجيب لهذا الشرط في حين انها لا تسمح بتحديد دقيق لحالة الجملة المدروسة ؟ لا توجد هنا سوى امكانية وحيدة وهي أن نستعين بطريقة" احصائية " وأن نعمل وفق الخطة النهجية المستخدمة فيالميكانيك الكوانتي من أن جملة معطاة يمكن ردها دوما الى نفس الحالة البدائية الماكروسكوبية باستخدام عدد كبير من الطرق تمر الجملة في كل منها بحالات مختلفة . نعين الحالة الماكروسكوبية عند لحظة ما ونسجلها وبالتالي يمكننا أن نتبع طريقة العينة الاحصائية لعدد الحالات التي تقع فيها الجملة فنتبين ما هو الاحتمال في أن تقع في أية حالة أو حالة . واذا أمكن بتجارب مناسبة لكل حالة بدائية ممكنة ادخال الزمن في حساباتنا الاحصائية هذه أمكننا حتما القيام بتنبوءات مستقبلية للجملة . بالطبع ستكون تنبوءات مجردة من كل حتمية . كل ما يمكننا التنبوء به هو أنه اعتباراً من حالة معطاة للجملة ما هو احتمال أن يحدث أي حدث أو حدث عند لحظة ما لاحقه ، وبقول آخر لا توجد حتمية مطلقة وانما " حتمية احصائية ".

بهذا الشكل اتخذت النظرية الحركية لها اتجاها احصائيا

بشكل أساسي اذ لم يعد لتنبوءاتها سمة الحتميةولكن فقط سمة احتمالية. ولكن يجب ان نلاحظ هنا أنها لم تفع بذلك شكا حول وجود حتمية دقيقة ، فهي لم تشكك في أن حركات الجزيئات داخل جملة غازية تخضع لقوانين الميكانيك وبالتالي فهي محددة بدقة رغم أنه ما من أحد استطاع متابعة هذه الحركات المحددة ؛وهذا يجبر الفيزياء على القبول بوصف احصائي لحالات الغاز ، وبذلك سعت هذه النظرية الى اتباع طريقة نستخدمها في كل مرة لا تكون الجملة فيها معروفة بصورة كاملة. كمثال على ذلك حالة شخص يريد ان يقيم عقد تامين على حياته . ان شركة التامين تجهل تماما كم من الوقت سيعيش أيضا هذا الشخص. فهو قد يموت اليوم وقد يحتفل بعيد ميلاده المئوي . ومع ذلك فان عدم المعرفة هذا لايمنع شركة التامين من أن تقيم العقد وتوقعه . في الواقع ان الشركة تعتمد على احصائية تعلمها بمدة الحياة المحتملة لشخص ذي سن معينة وبدءا من هذه المعلومات يمكن للشركة ان تحدد المبلغ الذي ينبغي على هذا الشخص دفعه . بعض الحالات تؤدي الى خسارة ولكن في المتوسط سيكون هناك ربح .

حلب ١٤ شباط ١٩٩٠

المؤلفان

الفصل الأول

مبادئ نظرية الاحتمالات

الغاية من هذا الفصل طرح مشكلة الجمل الموءلفة من عدد كبير من الجسيمات وتقديم العناصر الضرورية لحلها وحيث نقدم من جهة ثانية لغة خاصة بهذا النوع من المحاكمات التي يسهم استيعابها بشكل كبير في فهم بقية الفصول .

1.1- الجمل - المقادير الماكروسكوبية والميكروسكوبيه :

نعلم أن الوصف المعتاد للمادة يقوم على افتراض أنها موءلفة من عدد كبير من الجسيمات . هذا التركيب الداخلي لا يكشف عنه على الاطلاق بالملاحظات البسيطة التي يمكننا أن نقوم بها ، ومع ذلك فان هذا التركيب هو المسوءول عن مختلف الخصائص المألوفة للطبيعة كالتمدد والتميع .... الى آخره . من الضروري اذن أن نشرح مثل هذه الخصائص التي نلاحظها عندما تكون المادة بكمية محسوسة بالنسبة لنا ، وبقول آخر بكمية ماكروسكوبية وذلك باستخدام نظرية جزيئية .

ان كلمة جزيئة المستخدمة هنا يجب ان نأخذها بمعناها الواسع، يقصد بها عموما العناصر الدقيقة من المادة والتي يقبل الفيزيائي

بها في محاكماته العلمية والتي يجب اعتبارها ككمية ميكروسكوبية غير محسوسة على الصعيد الانساني • واستنادا الى الفرضية المطروحة فان هذه الكميات الميكروسكوبية تكون مختلفة : فنظرية انضغاط الازوت الغازي تقوم على اعتبار الغاز موءلفا من جزيئات آزوت غير قابلة للتحطيم ، ونظرية انتقال الكهربية عبر نفس هذا الغاز تتطلب اقتراح وجود الايونات والالكترونات والذرات بشكل حر الى جانب الجزيئات وناتجة عن تفككها •

وبالتالي يوجد من أجل كل ظاهرة ماكروسكوبية كمية ميكروسكوبية من المناسب اختيارها كمركب أولي للمادة.• وسنستخدم في كل ما يلي تعبير جسيمة أو جسيم كيلا يختلط على القارئ مفهوم الجزيئة الكيميائي مع المفهوم الذي شرحناه •

عموما ،من أجل وصف ظاهرة فيزيائية ما نقرن مقدارا أو عدة مقادير بهذه الظاهرة، وتدعى هذه المقادير المميزة للحالة الماكروسكوبية للظاهرة المدروسة"مقادير ماكروسكوبيه " ، وغالبا ما تسمى "مقادير ترموديناميكية " • وقد يكون لبعضها اضافة الى المعنى الترموديناميكي معنى ميكانيكي بحت ومثال ذلك الطاقة •

1.2- الحاجة الى دراسة احصائية :

تتألف الجملة الفيزيائية في الحالة العامة اذن من عدد كبير من الجسيمات • فاذا فرضنا أننا نعلم الحالة البدائية لكل منها مع كافة القوى التي تخضع لها كل من هذه الجسيمات ،فان معادلات الميكانيك تسمح لنا عموما بتحديد موضع كل جسيمة عند لحظة

ما t . وبالتالي التنبوء بمراحل تطورها خلال الزمن .

في الواقع ان مسألة كهذه حيث يوجد عدد كبير من الجسيمات غير قابلة للحل عمليا بسبب العدد الهائل للمتحولات التي يجب أن نأخذها بعين الاعتبار . حتى لو افترضنا ان كافة القوى الداخلية للجملة - بين الجسيمات - معلومة فانه من المستحيل بالنسبة لنا أن نعين في كل لحظة كلا من الموضع والسرعة لكل جسيم . أضف الى ذلك أنه قبل السعي لحل هذه المسألة يمكننا أن نتساءل فيما اذا كان هذا الحل ضروريا وفيما اذا كان حقا مجديا بالنسبة لنا في وصف الظواهر الماكروسكوبيه للجمل . الجواب هو النفي وضوحا فنحن نهتم فقط بالقيم الوسطى للظواهر الماكروسكوبيه أي بخصائص جماعية للجزيئات وليس بخصائص كل جزيئة على حده . وهكذا فمن اجل دراسة جمل موءلفة من أعداد كبيرة من الجسيمات سيكون من الضروري الاعتماد على ميكانيك يحقق ما يلي :

١- أن نقبل بوجود ارتياب حول الحالة الملاحظة . بمعنى أن لا نبحث عن تعريف حالة للجملة بصورة موءكدة وانما عن حالة محتملة لها .

٢- ان يسمح لنا بالتنبوء عن تطور محتمل لهذه الحالة خلال الزمن .

ان وصفا كهذا يجب ان يربط بالاعتبارات الميكانيكية اعتبارات احتمالية ونسمى عندها هذا العلم " الميكانيك الاحصائي". وتوءلف دراسة الظواهر الترموديناميكية باستخدام الميكانيك الاحصائي موضوع الفيزياء الحرارية الاحصائية التي سنعالجها في هذا الكتاب .

سنحتاج اذن الى بعض مفاهيم الاحتمال في تفسير الظواهر الحرارية اعتمادا على الميكانيك الاحصائي لذا سنقوم بطرح موجز لهذه المفاهيم خلال الفترات القادمة .

1.3- قوانين الاحتمال :

1.3.A ـ تعريف الاحتمال

لو ألقينا بقطعة نقود في الهواء فاننا لا نعلم مسبقا أن سقوطها سيعطينا كتابة أو نقشا . ان ظهور الكتابه أو النقش بالنتيجة سيكون ممكنا بصورة متساوية . نقول اننا أزاء حادثة عشوائية . فاذا كان موءكدا أن حادثة ماستعطينا بالنتيجة القيمة x فاننا نعبر عن ذلك بقولنا ان احتمال وجود هذه النتيجة ، وسنرمز لذلك بالرمز $P(x)$ ، يكون مساويا الواحد ؛ $P(x)=1$. أما اذا كان موءكدا أن النتيجة المحددة x سوف لن تظهر يكون $P(x) = 0$ (حدث مستحيل) . وحين لا نكون متأكدين من النتيجة فان الاحتمال سيكون عددا مثل P حيث $0<P<1$ ونسمى x مقدارا عشوائيا .

بالتعريف ، ان احتمال وقوع الحدث x يساوي نسبة عدد المرات N التي يظهر بها هذا الحدث (ونسمي عدد الحالات المرغوب فيها) الى العدد الكلي N للحالات الممكنة الحدوث للحدث x باعتبارها متساوية الاحتمال ، أي :

$$P = \frac{n}{N} \qquad (1.1)$$

فاذا كان $n=N$ يتحول الاحتمال الى تأكيد : $P = 1$

1.3.B- الاحداث المتنافية :

نقول عن حدثين A و B انهما متنافيان اذاكان وقوعهما معا هو حدث مستحيل . ويكون احتمال وقوع الحدث المنافي لوقوع الحدث x ،ولنرمز له بـ q ،مساويا :

$$q = \frac{N-n}{N} = 1 - P \qquad (1.2)$$

ويسمى هذا الاحتمال أيضا بالاحتمال المعاكس ، وينتج أن :

$$q + P = 1 \qquad (1.3)$$

مثال : بفرض أننا نرغب الحصول على النقش في تجربة القاء قطعة النقود فاذا القينا القطعة عددا من المرات N=5 وكان عدد مرات ظهور النقش n=2 مرة . كان $P = \frac{2}{5}$ و $q = \frac{3}{5}$

1.3.C- الاحتمال الاحصائي :

ان لتعريف الاحتمال المعطى فيما تقدم عيوبا كثيرة منها أنه يقصر عن دراسة التجارب ذات الامكانات المختلفة في فرص ظهورها . كما أنه يعجز عن اعطائنا مثلا احتمال نجاح مرشح في انتخابات معينة . لذلك يعرف الاحتمال أحيانا عن طريق الاحصاء وذلك بالاعتماد على ما يسمى بالتردد النسبي كما يلي :

اذا كررنا تجربة ما تحت نفس الشروط عددا كبيرا قدره N من المرات وكان عدد مرات ظهور الحدث A المطلوب بالنتيجة هو n مرة فاننا نسمى العدد $\frac{n}{N}$ بالتردد النسبي للحدث A وهو يساوي تقريبا احتمال وقوع الحدث A .

وهكذا فان التعريف الاحصائي لاحتمال وقوع الحدث A ينص على أن احتمال وقوع الحدث A ونرمز له بالرمز W يعطى بالعلاقة :

$$W = \lim_{N \to \infty} \frac{n}{N} \qquad (1.4)$$

ويجب ملاحظة أن التعريف الاحصائي للاحتمال هو الاخر غير كاف لبناء النظرية العامة للاحتمال لان التردد النسبي يعطي في الحقيقة قيمة تقريبية للاحتمال ولا يمكننا ، احصائيا ، أن نصل الى نهاية النسبة $\frac{n}{N}$ عندما تسعى N الى اللانهاية ، كما أن هناك بعض التجارب التي لا يمكن ان نكررها عددا كبيرا من المرات تحت نفس الشروط ومع ذلك سنعتبر فيما يلي انه بتكرار التجربة عددا كبيرا من المرات فان الاحتمال الاحصائي " التجريبي " يصبح قريبا جدا من الاحتمال النظري المعطى بعلاقة التعريف المذكورة أعلاه .

اذا كانت النتيجة أو الحدث المطلوب تابعا للزمن فان الاحتمال النسبي لحصول هذا المقدار على قيمة معينة x يساوي :

$$W = \lim_{t \to \infty} \frac{\Delta t}{t}$$

حيث Δt مجموع الفترات الزمنية التي يأخذ بها المتحول (العشوائي) القيمة x المطلوبة وذلك خلال زمن الملاحظة الكلي t .

D.1.3- الاحتمالات المركبة أو المشروطه : قاعدة جداء الاحتمالات :

اذا اقتضى لتحقق حادثة ما حدوث حدثين A وB معا فان احتمال حدوثها ، P(AB) ،يكون مساويا جداء احتمال حدوث الحدث A، P(A)، في احتمال حدوث الحدث B شريطة وقوع الحدث A ،ونرمز لذلك بالرمز P(B/A) أي

$$P(AB) = P(A) \cdot P(B/A)$$

ويكون أيضا :

$$P(AB) = P(A/B) . P(B)$$

حيث $P(A/B)$ هو احتمال حدوث الحدث A شريطة حدوث B.

1.3.E- الاحتمالات الكلية أو الشاملة : قاعدة جمع الاحتمالات :

عندما يمكن لحادثة مرغوب فيها أن تتم بعدة طرق مختلفة بصورة مستقلة احداها عن الاخرى (غير منسجمة) ، فان احتمال حدوثها يكون مساويا مجموع الاحتمالات الموافقة لكل من هذه الطرق .

ينتج مما تقدم أن دراسة الاحتمالات ومعرفة احتمال وقوع حدث ما يتطلب معرفة عدد الامكانات وعدد عناصر الحدث المدروس وهذا يستدعي معرفة جيدة بمبادىء العد الاساسية والمفاهيم الاولية لما يسمى بالتحليل العددي لذا سنتطرق في الفقرة القادمة الى بعض اساسيات هذا العلم الضرورية لدراسة الاحتمال والاحصاء .

1.4.- بعض القواعد الاساسية في الحسابالعددي :

1.4.A- قاعدة الـnxm

اذا كان لدينا مكانان شاغران وكان بالامكان ملء المكان الاول بـ n من الطرق . وملء المكان الثاني بـ m من الطرق فانه يمكن ملء المكانين بـ nxm من الطرق .

ويمكن تعميم هذه القاعدة على أكثر من مجموعتين .

1.4.B- قاعدة التبديلات الممكنة (أو التبادلات)

اذا كان لدينا n من العناصر المختلفة وأردنا ترتيبها على r من الامكنة فان عدد الطرق التي يمكن أن تتم بها عملية

الترتيب هذه وفق نظام محدد نسميها بعدد تبديلات n مأخوذه r منهـــا في وقت واحد .

في الواقع يمكن ملء المكان الاول بـ n طريقة لانه يمكـــــن اختيـار أي من العناصر n لملء هذا المكان ، وبعد ملء المكـــان الاول يبقى عندها $n-1$ عنصرا متميزا ، يمكننا اختيار أي منها لمـلء المكان الثاني أي أنه يمكن ملء المكان الثاني بـ $n-1$ طريقة . وبصورة مشابهة نجد أنه يمكن ملء المكان الثالث بـ $n-2$ طريقة والرابع بـ $n-3$ طريقة و .... والمكان r بـ $n-r+1$ طريقة .

ومنه فان عدد الطرق التي يمكن أن تتم بها عملية ترتيب n من العناصر المختلفة في r مكانا ولنرمز لها بـ P_r^n هو حســـب القاعدة السابقة (1.4.A) :

$$P_r^n = n(n-1)(n-2)..........(n-r+1)$$

وبملاحظة أن

$$n! = n(n-1)(n-2).......x2x1$$

نجد أن

$$P_r^n = \frac{n!}{(n-r)!} \tag{1.5}$$

حيث نضع $0! = 1$

وينتج أن عدد التبديلات لـ n عنصر (التباديل) مأخوذه منهـــا n عنصر في كل مرة يساوي :

$$P_n^n = n! \tag{1.6}$$

واذا كانت العناصر n (التباديل) تحوي n_1 من العناصـــر المتماثلة وعلى n_2 من عناصر أخرى متماثلة وعلى n_3 من نوع آخــــر

من العناصر المتماثلة و ..... فان عدد التبديلات المختلفة (عدد الطرق المختلفة) التي يمكن الحصول عليها يساوي :

$$P^{n}_{n_1,n_2,n_3,\ldots} = \frac{n!}{n_1!\ n_2!\ n_3!\ldots\ldots} \qquad (1.7)$$

حيث $n=n_1+n_2+n_3$

وهكذا نجد أن عدد تبديلات الاحرف الموجودة في كلمة Statistiques هو :

$$\frac{12\ !}{3!\ 3!\ 2!\ \ 1!\ \ 1!} = 6652800$$

1.4.C- قاعدة المتوافقات (التراكيب)

في كثير من الاحيان لا يكون الترتيب هاما ، انما يهمنا عدد الاختيارات الممكنة فقط بغض النظر عن ترتيبات كل اختيار .

نسمي متوافقة (أو تركيبا) لـ r عنصرا مأخوذه من n من الاشياء كل جملة موءلفة من r عنصرا مأخوذه من الاشياء n المعطاة بغض النظر عن ترتيبها .

ينتج عن هذا التعريف أن متوافقة r عنصرا مأخوذة من n شيئا ولنرمز لها بالرمز C^n_r هي أحد اختيارات متبادلة r مأخوذه من n شيئا ،ومنه فان :

$$C^n_r = \frac{P^n_r}{r!} = \frac{n!}{(n-r)!\ r!} \qquad (1.8)$$

وذلك لان كل متوافقة r عنصر ، لها r! تبديلة لـ r عنصرا .

مثال ذلك لتكن r تمثل عددا من الكرات المتماثلة و n_g تمثل عددا

من الصناديق المتماثلة أيضا ، ولنفرض أن كل صندوق لا يتسع لاكثر من كرة واحدة وان عدد الصناديق أكبر أو يساوي عدد الكرات ($n \geqslant r$) لنحسب عدد التراكيب المختلفة الممكنة لتوزع الكرات على الصناديق .

عندما تتوزع الكرات r على الصناديق n فانها تملأ قسما منها ويبقى قسم آخر غير مملوء يساوي ($n-r$) . ان احتمال امتلاء كل صندوق من الصناديق n يساوي الواحد أو الصفر ذلك أنه اما أن يكون ممتلئا او فارغا . لذلك فان الاختلاف في طرق توزيع الكرات على الصناديق سينتج عن تبديل الصناديق المملوءه بالصناديق الفارغة أما تبديل الصناديق الفارغة بصناديق فارغة أو الصناديق المملوءة بصناديق مملوءة فسيعطي نفس التوزع .

ان عدد التوزيعات الممكنة لعدد من الكرات r على n صندوق يساوي $n!$ طريقة يكون من بينها $r!$ طريقة متشابهة ناتجة عن تبادل الصناديق المملوءة و $(n-r)!$ طريقة متشابهة ناتجة عن تبادل الصناديق الفارغة . فاذا رمزنا لعدد التبديلات المختلفة (التراكيب) بالرمز C فان عدد التبديلات الكلي $n!$ يساوي $C(n-r)!r! = n!$ ويكون عدد التبديلات المختلفة أو التراكيب يساوي :

$$C = \frac{n!}{(n-r)!\ r!}$$

ملاحظة : عندما تكون n كبيرة جدا يكون من الصعب حساب $n!$ لذلك يستخدم عندئذ تقريب ستيرلنغ Sterling التالي :

$$n! \approx \sqrt{2\pi n}\ .\ n^n e^{-n} \qquad (1.9)$$

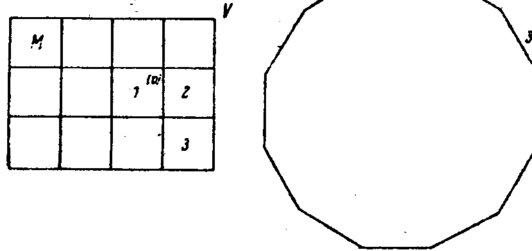
حيث $e = 2.71828 ......$ وهو أساس اللوغاريتم الطبيعي كما ويمكن استخدام التقريب بشكله اللوغاريتمي التالي (أنظر الملحق II)

$$\ln n! \simeq n \ln n - n \qquad (1.10)$$

1.5- تطبيقات :

1.5.A- التوزيع الثنائي الحد : مثال : ترجمات كثافة غاز مثالي

ليكن لدينا غاز مثالي مؤلف من N ذرة في وعاء حجمه V . نريد الحصول على بيانات حول عدد الذرات الموجودة في حجم جزئي τ من V . للتوضيح لنقارن هذه المسألة بلعبة الزهر نرد له $M = \frac{V}{\tau}$ من الوجوه مرقمة من 1 وحتى M . كل نرد يمثل جزيئة . فاذا كان الرقم 1 للنردنحو الاعلى نفترضه في الحجم الجزئي τ (شكل رقم (1-1) كل الوجوه متماثلة وتوافق حظوظا متساوية من أجل حجوم جزئية مختلفة .



الشكل رقم (1-1)

من أجل جزيئة واحدة ، ان احتمال أن توجد في τ- أي أن يكون وجه النرد (1) نحو الاعلى - يعطى بالقيمة $\frac{1}{M}$ حسب تعريف الاحتمال ويساوي $\frac{\tau}{V}$ ، واحتمال وجودها في أي حجم جزئي آخر غير τ - أو أي عدد نحو الاعلى باستثناء 1- هو $q = 1-p$.

الان اذا رمينا N من النرد وفتشنا عن احتمال وجود الـــذرات رقم 1 ورقم 2 و .... ورقم n في الحجم τ وبقية الذرات خارجه فان هذا الاحتمال يعطى حسب قاعدة الجداءات وقاعدة $n \times m$ المتممة بالقيمة $p^n q^{N-n}$. ولما كان عدد الاختيارات الممكنة لـ n ذرة مختلفة مأخوذه من N يساوي حسب العلاقة (1.8) الى $\frac{N!}{(N-n)!\,n!}$ فان احتمال وجود n ذرة في الحجم الجزئي τ يساوي :

$$W(n) = \frac{N!}{(N-n)!\,n!}\, p^n q^{N-n} \tag{1.11}$$

ان احتمالا كهذا يجب آن يحقق دوما شرط التنظيم الى الواحد بالتعريف أي :

$$\sum_{n=0}^{N} W(n) = 1$$

أو على الشكل :

$$\sum_{n=0}^{N} \frac{N!}{(N-n)!n!}\, p^n q^{N-n} = (p+q)^N = 1^N = 1 \tag{1.12}$$

في كثير الاحيان يستفاد من هذه العلاقة الاخيرة في حساب الاحتمالات . وتمثل تابعا لمتحول هو n لذا تعرف مثل هذه العلاقات باسم توزيعات الاحتمال .

1.5.B- توزيعات الاحتمال :

ان الكمية $W(n)$ المعرفة بالعلاقة (1.11) تمثل كسرا أو جزءا من احداث وجود n ذرة في الحجم τ وذلك برمي النرد عددا كبيرا من المرات أو اذا صادفنا الرقم n في τ مرارا .

توزيعات الاحتمال كما هي في العلاقة (1.11) تبين من أجل عدد N كبير سلوكا جد غريب ولكنه كثير التكرار في الميكانيك الاحصائي . لرؤية ذلك تناقش أولا الحالة $\tau = \frac{V}{2}$ او $p = q = \frac{1}{2}$ حيث قسمت V الى حجمين متساويين .

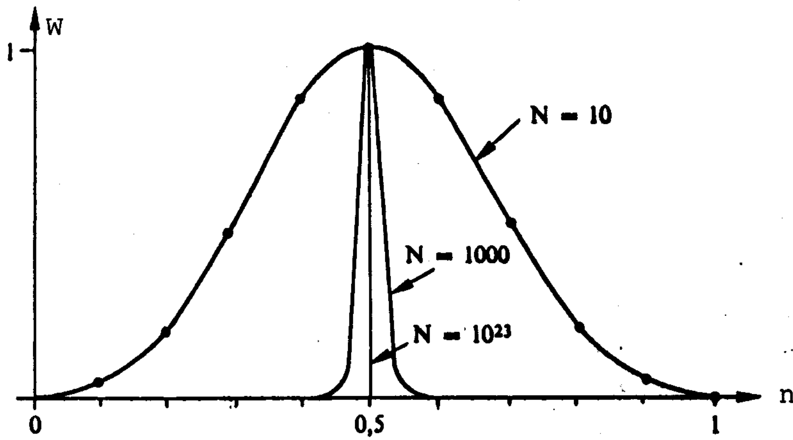
$$W(n) = \frac{N!}{(N-n)!\, n!} \frac{1}{2^N}$$

من أجل $n=0$ و $n = N$ فان الاحتمال $W(0) = W(N) = \frac{1}{2^N}$ يكون صغيرا جدا . فالتوزيع يكون متناظرا بالنسبة للقيمة $n = \frac{N}{2}$ ويوجد له قيمة عظمى :

$$W\left(\frac{N}{2}\right) \simeq \sqrt{\frac{2}{\pi N}}$$

حيث استخدمنا تقريب ستيرلنغ (1.9).

التوزيع $W(n)$ لا يمكن أن يمتد بعيدا جدا عن طرفي $\frac{N}{2}$ بسبب التنظيم $\Sigma W(n) = 1$. في الواقع من الممكن ملاحظة أن عرض مجال التوزيع يجب ان يكون من مرتبة $\sqrt{N}$ لكي يحقق متطلبات التنظيم . ان العرض النسبي العائد الى القيمة الاكثر احتمالا $\frac{N}{2}$ ، التي يقابلها ما يسمى التوزيع الاكثر احتمالا ، سيكون عندها من مرتبة $\frac{1}{\sqrt{N}}$. مثال ذلك اذا اردنا ان نرسم $W(n)$ بدلالة n من أجل $N=10^{20}$ على سلم خطي فان العرض النسبي سيكون من مرتبة 10^{-10} ، ومن الواضح انه مهما كانت ورقة الرسم عريضة فان التوزيع ينطبق الى خط مستقيم (الشكل رقم 1.2) ، وهذا يعني أننا سنجد دوما n قريبة جدا من $\frac{N}{2}$.



الشكل رقم (1.2)

1.5.C– القيم الوسطى :

لكي نناقش بصورة أكثر كمية ما عالجناه في الفقرة السابقة نحسب متوسط n المعرف بالعلاقة :

$$\bar{n} = \frac{\sum_n nW(n)}{\sum_n W(n)}$$

أي

$$\bar{n} = \sum_n nW(n) \tag{1.13}$$

وذلك باستخدام شرط التنظيم .

هذا المتوسط سهل الحساب ، فالمعادلة :

$$\sum_n W(n) = \sum \frac{N!}{(N-n)!n!} p^n q^{N-n} = (p+q)^N \tag{1.14}$$

محققة مهما كانت p و q فاذا أعتبرنا للحظة أن p و q مستقلة

عن بعضها فانه يبرهن رياضيا آن موءثر الاشتقاق $p\frac{\partial}{\partial p}$ يولد فقط المعامل n في المجموع Σ عند التاثير أي :

$$p\frac{\partial}{\partial p}p^n = n\,p^n$$

ونحصل بالنتيجة على :

$$\bar{n} = \sum_n n\,W(n) = p\frac{\partial}{\partial p}(p+q)^N = Np\,(p+q)^{N-1}$$

ومن أجل $p+q=1$ فان $\bar{n}=Np$ (حيث $\bar{n} = \frac{N}{2}$ في الحالة التي ناقشناها في الفقرة السابقة) .

1.5.D- التشتت (الترجحات) .

كمية أخرى هامة مميزة لعرض مجال التوزيع هي التشتت (Variance) أو الترجح التربيعي الوسطي ونعرفه كمتوسط القيمة $(n-\bar{n})^2$ ولحسابه :

$$\overline{(n-\bar{n})^2} = \overline{n^2} - \overline{2n\bar{n}} + \bar{n}^2 = \overline{n^2} - 2\bar{n}\,\bar{n} + \bar{n}^2$$

$$\overline{(n-\bar{n})^2} = \overline{n^2} - \bar{n}^2 \qquad (1.15)$$

فبالتاثير مرتين بالموءثر $p\frac{\partial}{\partial p}$ نحصل على :

$$\overline{n^2} = \sum_n n^2 W(n) = p\frac{\partial}{\partial p}\,p\frac{\partial}{\partial p}(p+q)^N = Np(p+q)^{N-1} + N(N-1)p^2(p+q)^{N-2}$$

ومن أجل $p+q=1$

$$\overline{n^2} = Np + N(N-1)p^2$$

ويأخذ التشتت القيمة :

$$\overline{n^2} - \bar{n}^2 = Np - Np^2 = \bar{n}\,(1-p) = \bar{n}\,q$$

كثيرا ما يحدد جذر التشتت عرض مجال التوزيع بصورة تقريبية .
ومن أجل الحالة المناقشة أعلاه $(q=1/2)$ يكون العرض $\sqrt{\frac{N}{2}}$ كما وجدنا سابقا . ومن أجل $\tau = V$ من الطبيعي أن ينعدم التشتت ولايكون هناك ترجحات لان القيمة N للمقدار n موءكدة مئة بالمئة .

عادة نتعامل مع حجوم جزئية τ صغيرة جدا $(q\approx 1 \ , \ p\ll 1)\tau \ll V$

حيث :

$$\overline{n^2} - \bar{n}^2 = \bar{n} \qquad (1.16)$$

ومع أن التشتت يزداد بزيادة الرقم n الموجود في الحجم الجزئي τ فان التشتت النسبي المعرف بالعلاقة :

$$\frac{\overline{n^2} - \bar{n}^2}{\bar{n}^2} = \frac{1}{\bar{n}} \qquad (1.17)$$

يتناقص . وفي مختلف الدراسات الفيزيائية يشكل التشتت النسبي مقدارا حاسما مقررا في وصف الظواهر الماكروسكوبية اذ نهتم بقيمها الوسطى . ذلك أنه اذا كان للحجم τ أبعاد ماكروسكوبية تكون $\bar{n}$ عادة كبيرة جدا والتشتت النسبي الموافق صغير . بسبب ذلك فان كثافة الترجح $\frac{\bar{n}}{\tau}$ هي كمية معرفة بشكل جيد وبالتالي يمكن اهمال الترجحات في مختلف التطبيقات العملية .

ان نتائج مشابهه ستصادفنا خلال دراساتنا القادمة وبهذا المعنى تكون المتحولات الماكروسكوبية كميات معرفة بشكل جيد .

1.6 - كثافة الاحتمال :

سنحتاج فيما بعد الى مفهوم كثافة الاحتمال . ولكي نتلاءم مع هذا المفهوم سنقوم أولا بطرح التمثيل التالي لتابع التوزيع

الاحتمالي :

اذا تصورنا مجموعة القيم x للمتحول العشوائي كنقاط محور او قضيب لا متناه في الطول ، وليست له كتله ، واذا تصورنا أن كتلة واحدة الكتل موزعة على هذا المحور ، واذا رمزنا ب $W(x)$ لمجموع الكتل الموجودة في النقطة x وعلى يسارها فقط (الشكل رقم (1.3))

الشكل رقم (1.3)

– x ⟶ +

نجد أن $W(+\infty)$ تمثل مجموع الكتل الموزعة على القضيب بكامله وهي تساوي الواحد، كما أن $W(-\infty)$ تمثل مجموع الكتل الواقعة على يمين كل نقاط القضيب وهي تساوي الصفر . ثم أن الكتلة الواقعة في أي مجال $]a,b]$ تساوي $W(a)-W(b)$.

يمكن أن نستفيد من هذا التصور والمعروف بالصورة الميكانيكية لتابع التوزيع في شرح كثير من المسائل .

يمكن القول ان توزيعا ما يكون منفصلا اذا كان تابع التوزيع $W(x)$ يأخذ قيما منفصلة ،أي أن الكتلة في الصورة الميكانيكية المذكوره أعلاه تتوزع في نقاط قابله للعد . ويكون التوزيع مستمرا عندما تكون واحدة الكتل موزعة بشكل مستمر على طول القضيب بكثافة قيمتها مثلا $f(x)$ في النقطة x .

نسمي التابع $f(x)$ بكثافة الاحتمال (أو تابع الكثافة للاحتمال) وهو يتمتع في حالة التوزيع المستمر بالصفتين التاليتين:

$$\left.\begin{array}{l} f(x) \geqslant 0 \\ \int_{-\infty}^{\infty} f(x)\,dx = 1 \end{array}\right\} \qquad (1.18)$$

(كمية الكتلة الموزعة على طول القضيب تساوي الواحد)

وتمثل الصفة الثانية شرط تنظيم الاحتمال . فلحساب احتمال حصول المقدار x العشوائي على احدى القيم الواقعة في المجال المحدود x=a الى x=b :

$$W(a \leqslant x \leqslant b) = \int_a^b dW(x) = \int_a^b f(x)dx$$

في الحالة التي يكون فيها المجال (a,b) محتويا على جميع القيم الممكنة للمقدار x يصبح التكامل مساويا الواحد حسب شرط التنظيم . وبما أن التابع f مستمر فانه ينتج من النظرية الاساسية للتكامل أن :

$$f(x) = \frac{dW(x)}{dx}$$

أي يساوي قيمة الاحتمال الموافقة لوحدة عرض المجال . فتابع الكثافةيبين كيف يتوزع الاحتمال على نفس المجالات عندما تتغير قيمة x .

ويلاحظ انه يجب الانتباه ألى ان الكمية f(x) تمثل كثافة الاحتمال ولكنها ليست احتمالا (كثافة الكتلة لا تمثل الكتلة بمفهوم الميكانيك) . اذ يمكن أن يكون لدينا $f(x) \geqslant 1$ مثال ذلك التابع المعرف كما يلي .

$$f(x) = \begin{cases} 2 & \forall x \in [0 , \frac{1}{2}] \\ 0 & \forall x \notin [0 , \frac{1}{2}] \end{cases}$$

فهو تابع كثافة لانه يحقق الشرطين (1,18)٠

* * *

الفصل الثاني

الأسس التي تقوم عليها الفيزياء الحرارية

القوانين التي سنقوم بايجادها في الفصول القادمة تقتضي قبولنا بعض المبادىء الاساسية المعروفة في مختلف العلوم وبعض نتائج الميكانيك الكوانتي •

2.1 ـ المبادىء الاساسية :

أ ـ المبدأ الاول أو مبدأ حفظ الطاقة •

وهو ينص على أن طاقة جملة معزولة تبقى ثابته •

ب ـ المبدأ الثاني او مبدأ تزايد الانتروبية ـ مبدأ كارنو ـ كلاوزيوس •

وهو ينص على آنه لا يمكن لانتروبية جملة معزولة في حالة تطور (غير متوازنة) الا أن تكون متزايدة • ان مفهوم الانتروبية لن يكون جليا الا على ضوء نتائج الترموديناميك الاحصائي كما سنجد حيث سنبرهن أن الانتروبية S ترتبط بالاحتمال الترموديناميكي للجملة W وفق علاقة من الشكل $S = K \ln W$ • مفهوم الانتروبية هو اذا ماكروسكوبي ولكنه يرتبط بوجود عدد كبير من الجمل الميكروسكوبية •

ج ـ المبدأ الثالث أو مبدأ نرنست .

وهو ينص على أن انتروبية الاجسام في حالة التوازن الاكثر استقرارا معدومة عند الصفر المطلق • ولهذا المبدأ تطبيقات أقل شمولية من المبدأين السابقين •

د ـ مبدأ الشك لهايزنبرغ

وهو أحد المبادئ الاساسية للميكانيك الكوانتي • ان المقادير المقاسة يمكن تصنيفها من حيث الرتبة كمنسجمة (compatible) أو غير منسجمة (incompatible) وفقا لما تكون قياساتها الدقيقة والمتواقته ممكنة أو مستحيلة على الترتيب •

وبالتالي فان مركبة الدفع P_x والموضع x لجسيمة ما هي مقادير غير منسجمة لان القياس الدقيق والمتواقت لـ P_x وx غير ممكن وعدم التحديد الادنى في قياس كل من هذين المقدارين هو بحيث يكون: $\Delta P_x \Delta x \sim h$ • وكذلك الامر فان عدم التحديد الادنى في قياس الطاقة ΔE لجملة يعتمد على زمن التجربة $\Delta E \cdot \Delta t \sim h$ وحيث h تمثل ثابته بلانك •

هـ ـ مبدأ عدم التمايز

ويمثل هذا المبدأ نتيجة للمبدأ السابق ، الا أن بعض الظواهر الترموديناميكية المرتبطة بمتناقضة جيبس وبأنتروبية مزيج مكنت من الحدس به حتى قبل ظهور علم الميكانيك الموجي •

ان عدم التحديد في موضع جسيم داخل حجم $d\tau$ من الفضاء توجب

أنه اذا كان لدينا جسيمان متماثلان داخل هذا الحجم في نفس الوقت فانه من المستحيل ان نخصهما بمميزاتتسمح لنا بترقيمهما بصورة مشتركة. حيث ان مركبات متجه الموضع ومتجه السرعة لا يمكن اعتمادها، كما هو الحال في الميكانيك الكلاسيكي ، كمعيار للتمايز . فالجسيمات التي من نفس النوع تكون غير متمايزة . وهكذا بالنسبة لجزيئات غاز من نفس النوع وبالنسبة للالكترونات أو الفوتونات ... الى آخره فانها تكون غير متمايزة. وبالمقابل لن يكون الحال كذلك بالنسبة لجسيمات من طبيعة مختلفة كالالكترونات والنيكليونات مثلا .

ينتج من مبدأ عدم التمايز هذا أنه في حالة جملة موءلفة من جسيمين متماثلين أن تابع كثافة الاحتمال للتابع الموجي ψ لهذه الجملة ،حيث سنعبر عن التابع الموجي بالرمز $\psi(x_1,y_1,z_1,x_2,y_2,z_2)$ $= \psi(1,2)$ وهو يسمح لنا بمعرفة كافة الخصائص الكوانتيه لهذه الجملة ، لا يغير من قيمته عندما يتبادل هذين الجسيمين موضعهما داخل الجملة ، أي :

$$|\psi(1,2)|^2 = |\psi(2,1)|^2$$

وهنا نميز حالتين لتابع الموجه :

١- تابع الموجه متناظر بحيث لا يغير من اشارته عندما تتبادل الجسيمتان موضعيهما :

$$\psi(1,2) = \psi(2,1)$$

٢- تابع الموجه غير متناظر بحيث يغير تابع الموجه من اشارته عندما تتبادل هاتان الجسيمتان موضعيهما :

$$\psi(1,2) = -\psi(2,1)$$

فتابع الموجه الممثل لجملة جسيمات غير متمايزة (متماثلة) لا يمكن أن يكون الا متناظرا أو غيرمتناظر • ويبرهن في الميكانيك الكوانتي أن تابع الموجه لا يمكن أن يغير من حالة تناظره مهما كان تطور الجملة التي يمثلها ، كذلك فان الانتقال من حالة تناظر الى حالة غير تناظر أو بالعكس هو أمر مستحيل •

لنفرض ان الحالات الكوانتيه المختلفة A , B , C , ..L،لجسيم من جملة موءلفة من N جسيم متماثل (N....,r...3,2,1) ضعيفه التأثير المتبادل مع بعضها تتمثل بتابع الموجه $\phi_L(r)$ •وللتبسيط لنقتصر على حالة ثلاثة جسيمات ولنعتبر حالة لهذه الجملة يكون فيها الجسيم 1 في الحالة A ،الجسيم 2 في الحالة B والجسيم3 في الحالة C • يمكن وصف هذه الجملة بتابع الموجه :

$$\Phi_I = \phi_A(1) . \phi_B(2) . \phi_C(3)$$

ان تبادلات الجسيمات بين الحالات A و B و C توافق حالات لها نفس الطاقة وذلك لان الجسيمات غير متمايزة • هذه الحالات تتمثل بمجموعة من ستة توابع موجية (حسب العلاقة 1.6):

$$\Phi_{II} = \phi_A(2) . \phi_B(1) . \phi_C(3)$$

$$\Phi_{III} = \phi_A(2) . \phi_B(3) . \phi_C(1)$$

....

....

وكذلك من أي تركيب خطي لتوابع الموجه هذه •

استنادا الى ما سبق سيكون هناك معنى فيزيائي فقط لتلك الحالات الكوانتيه التي تتمثل بتابع موجه متناظر ψ_s أو بتابع موجه غير متناظر ψ_a .

ان تابع الموجه المتناظر الوحيد ψ_s هو التركيب الخطي :

$$\psi_s = \Phi_I + \Phi_{II} + \Phi_{III} + \ldots\ldots\ldots + \Phi_{VI}$$

وتابع الموجه غير المتناظر الوحيد ψ_a هو التركيب الخطي :

$$\psi_a = \Phi_I - \Phi_{II} + \Phi_{III} + \ldots\ldots\ldots - \Phi_{VI}$$

والذي يمكن التعبير عنه بمنشور المعين :

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{bmatrix} \phi_A(1) & \phi_B(1) & \phi_C(1) \\ \phi_A(2) & \phi_B(2) & \phi_C(2) \\ \phi_A(3) & \phi_B(3) & \phi_C(3) \end{bmatrix} \quad (2.1)$$

حيث يمثل المقدار $\frac{1}{\sqrt{3!}}$ معامل التنظيم الموجي للتابع . ويلاحظ أن هذه المحاكمة تصلح لاي عدد من الحالات الكوانتيه او لاي عدد من الجسيمات .

ان شكل توابع الموجه تستثني المطابقة بين الحالتين A و B عندما يكون تابع الموجه غير متناظر . هذه المطابقة تؤدي في الواقع الى انعدام ψ_a وذلك لان عمودين من المعين السابق سيكونان متطابقين . ولكن $\psi_a = 0$ يقتضي نفيان وجود الجملة على الاطلاق .

بالمقابل عندما يكون تابع الموجه متناظرا فان تطابق حالتين A و B سيكون غير ذي أهمية. ينتج عن ذلك أنه حين تكون الجملة ممثلة بتابع موجه متناظر فانه يمكن لعدد من الجسيمات أن تكون في نفس الحالة الكوانتيه ، او بقول آخر ان كل حالة كوانتيه يمكن أن تشغل بعدد من الجسيمات. عندها نسمي هذه الجسيمات " البوزونات " ويكون لها سبين معدوم (حالة الفوتونات) أو عدد صحيح ، وتخضع الى احصاء بوزه - آينشتاين.

مثال ذلك : الفوتونات والميزونات π والميزونات χ.

وعلى العكس نسمي الجسيمات التي تنتمي الى جملة ممثلة بتابع موجي غير متناظرة والتي لا يمكن لكل منها أن تشغل سوى حالة كوانتيه وحيدة، نسميها " الفرميونات " وتتميز بأن لها سبين نصف عدد صحيح وتخضع الى احصاء فرمي - ديراك. مثال ذلك : الالكترونات - النيوترونات ، الميزونات ،والبروتونات.

و - مبدأ باولي :

يمكن التعبير عنه بالشكل التالي : الالكترونات هي فيرميونات أي أن التوابع الموجيه التي تمثل جملة الكترونات ،بعد الاخذ بعين الاعتبار السبين ، هي توابع غير متناظره.

كنتيجة لهذا المبدأ استحاله وجود الكترونين من نفس الذرة لها نفس الاعداد الكوانتيه الاربعة n العدد الكوانتي الرئيسي، ℓ العدد الكوانتي السمتي ، m_ℓ العدد الكوانتي المغناطيسي n_s العدد الكوانتي للسبين.

2.2ـ نتائج من الميكانيك الكوانتي :

سنعطي في هذه الفقره بعض النتائج المستمدة من الميكانيك الكوانتي التي سنحتاجها خلال الفصول القادمة تاركين للقارئ مطالعة براهينها في الكتب المختصة.

لدينا معادلة شرودينغر

$$\Delta \psi + \frac{8 \pi^2 m_o}{h^2} (E - U) \psi = 0$$

حيث ψ تابع الموجه ، Δ اللابلاسيان ، h ثابتة بلانك ، m_o كتلة الجسيم ، E الطاقة الكلية ، U الكمون .

ان حل معادلة شرودنيغر من أجل عدد محدد من " حركات " جسيم تقودنا الى النتائج التاليه :

أـ الحركة الانسحابية :

يتحدد التابع الموجي لجسيمة احداثيات موضعها (x,y,z) لا تخضع الى آية قوة خارجية ($U=0$) ولكنها خاضعة للبقاء في داخل حجم متوازي سطوح اضلاعه a,b,c ($U = \infty$ خارج هذا الحجم) بالعلاقة :

$$\psi = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{a.b.c.}} \sin(n_x \pi \frac{x}{a}) \sin (n_y \pi \frac{y}{b}) \sin(n_z \pi \frac{z}{c}) \qquad (2.2)$$

أما طاقتها فتساوي :

$$\varepsilon_t = \frac{h^2}{8m_o} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \qquad (2.3)$$

حيث n_z, n_y, n_x اعداد صحيحة موجبة تمثل الاعداد الكوانتيه

الانسحابية ، فاذا كان a=b=c فان :

$$\varepsilon_t = \frac{h^2}{8\, m_o V^{2/3}} \left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \right) \qquad (2.4)$$

وذلك بفرض V = a.b.c الحجم الذي تشغله الجسيمة :

ويكون انطباق كل سوية طاقة(g) معرفا بعدد حلول المعادلة :

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \text{constant} \qquad (2.5)$$

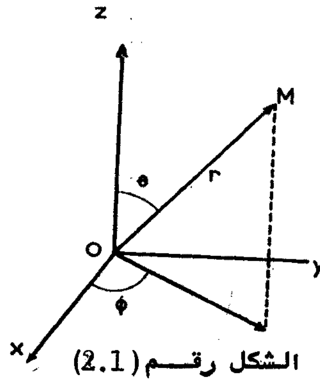
حيث يؤخذ الانطباق كأعداد صحيحة ،ونذكر هنا أن الانطباق (dégénérescence) أو (الوزن الاحصائي) لسوية طاقة هو عدد الحالات التي لها نفس الطاقة، او كذلك عدد التوابع الموجية الممثلة لحالات مختلفة لها نفس الطاقة ولذلك يسميه بعض المؤلفين التكرارية multiplicity .

ب ـ الحركة الدورانية :

اذا خضعت جزيئة M التي يتحدد موضعها بالاحداثيات الاسطوانية (r, θ , ϕ)ـ الشكل رقم(2.1)ـ لحركة دورانية حول مركز يبعد عنها بعدا ثابتا فان حركتها تتحدد بتابع موجي من الشكل :

$$\psi = \sin^m \theta \; \frac{d^{m+J} \sin^{2J} \theta}{d(\cos\theta\;)^{m+J}} \; e^{\pm\, im\phi} \qquad (2.6)$$

وذلك بتقريب معامل تنظيم وحيث m و J اعداد صحيحة (J =العدد الكوانتي للدوران)٠



الشكل رقم (2.1)

أما طاقة الدوران للجزيئة فتعطى بالعلاقة :

$$\varepsilon_r = J(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2 I} \qquad (2.7)$$

حيث I عزم عطالة الجزيئة بالنسبة لمركز الدوران : $I = m_o r^2$
حيث m_o كتلة الجزيئة.

من أجل طاقة محددة، أي من أجل قيمة لـ J معطاة ، يكون هناك عدد من التوابع الموجية بقدر قيمة m وحيث تأخذ هذه الاخيرة $2J+1$ قيمة. يكون بالتالي انطباق سوية طاقة دورانية مساويا :

$$g_r = 2J + 1 \qquad (2.8)$$

وحين نقسرالجسيمة على الحركة في المستوي xoy فان الدوار rotateur الذي تمثله لا يكون كرويا كالحالة المذكورة آنفا بل مستويا . عندها تابع الموجه المميز لهذا الدوار المستوي يعطى بالتابع :

$$\psi = C_1 e^{im\phi} + C_2 e^{-im\phi} \qquad (2.6.a)$$

حيث C_1 و C_2 ثوابت و m عدد صحيح ، وتكون طاقة الجسيمة الدورانية عندها :

$$\varepsilon_r = m^2 \frac{h^2}{8\pi^2 I} \qquad (2.7.a)$$

ولكونها تحافظ على نفس القيمة من أجل m و $-m$ فان انطباق كل سوية طاقة يكون مساويا :

$$g_r = 2 \qquad (2.8.a)$$

هذا الانطباق يوافق في الصورة الكلاسيكية لحالتي الدوران المباشرة والتراجعية .

جـ - الحركة الاهتزازية :

يوافق الهزاز التوافقي حالة جسيم كتلته m_o يهتز حول موضع توازن تحت تأثير قوة ارجاع متناسبة مع الاستطالة x ($F = K \frac{x^2}{2}$ حيث K ثابتة القوة) .

التابع الموجي لهذه الحركة يساوي :

$$\psi_V = (-1)^V \, e^{\frac{\alpha x^2}{2}} \frac{d^V}{d(x\sqrt{\alpha})^V} e^{-\alpha x^2} \qquad (2.9)$$

حيث $\alpha^2 = \frac{4\pi^2 m_o}{h^2} K$ و V عدد صحيح : العدد الكوانتي للاهتزاز .

أما طاقة الحركة الاهتزازية هذه فتساوي :

$$\varepsilon_V = (V + \frac{1}{2}) h\nu \qquad (2.10)$$

حيث ν تواتر اهتزاز الهزاز التوافقي المدروس في الميكانيك الكلاسيكي .

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{m_o}} \qquad (2.11)$$

أما أخفض سوية طاقة (V =0) فتوافق استنادا الى مبدأ الشك طاقة غير معدومـــة .

من أجل قيمة معطاة لـ V ، أي من أجل طاقة معينة ، لا يوجـــد سوى تابع موجة واحد ، وبالتالي فان سويات طاقة الاهتزاز لا يمكـــن ان تكون منطبقة :

$$g_V = 1 \qquad (2.12)$$

* * *

الفصل الثالث

قوانين التوزيع الاحصائية

3.1 ـ طرح المسألة الاحصائية

وفقا للنتائج التي عالجناها في الفصل السابق يمكننا القول أنه من أجل عدد N من الجسيمات توجد حالات كوانتيه معرفة تماما يمكن أن نعد في كل منها عدد من الجسيمات وأن نعرف بالتالي "عدد الانشغال" لحالة بأنه عدد الجسيمات الموجودة في تلك الحالة . عدد الانشغال هذا لحالة كوانتيه يمكن أن يكون أي عدد من اجل البوزونات . ولكن لا يمكن أن يكون الا صفرا أو واحدا من أجل الفرميونات .

سنقوم فيما يلي بدراسة مختلف نماذج التوزيع لـ N جسيم والتي يمكن أن تكون :

اما بوزونات: قانون التوزع لبوزه ـ آينيشتاين (B.E) .

وأما فيرميونات : قانون التوزع لفرمي ـ ديراك (F.D) .

بحيث يكون لدينا :

N_o جسيم في سوية الطاقة ε_o يمكنها أن تشغل g_o حالة كوانتيه (الانطباق)

N_1 جسيم في سوية الطاقة ε_1 يمكنها ان تشغل g_1 حالة كوانتيه
N_2 جسيم في سوية الطاقة ε_2 يمكنها أن تشغل g_2 حالة كوانتيه
....
N_i جسيم في سوية الطاقة ε_i يمكنها أن تشغل g_i حالة كوانتيه
....

تشكل N_1 ,N_2,.....N_i.. أعداد الانشغال لسويات الطاقة ε_o ,ε_1 ,.....ε_i.. من أجل توزع معطى وحيث سنرمز ب C للعدد الكلي لنماذج الانشغال بالجسيمات لمختلف الحالات الكوانتيه .

هذه الجسيمات تتحرك داخل الجملة الترموديناميكية بسرع مختلفة وتتصادم فيما بينها بحيث تغير من حركاتها . ولكن اذا قبلنا أن هذه الافعال المتبادلة تبقى ضعيفة ، أي أن طاقة التصادم بين جسيمين تبقى مهملة أمام طاقة كل منهما ، فاننا بذلك نعرف الجملة المثالية أو الكامله وتكون الطاقة الكلية للجملة معطاة بالعلاقة :

$$U = \sum_i N_i \varepsilon_i$$

وحين يقوم الجسيم بعدة حركات : دورانية ، اهتزازية .... الى آخره فاننا سنقبل ان هذه الحركات ليست متأثرة ببعضها وأن طاقة الجسيم في حركته العامة تساوي مجموع طاقاته الموافقة لكل من هذه الحركات .

رغم أنه بتوخي الدقة يمكن اعتبار الغاز المثالي وحده كجملة مثالية فانه يمكن مع ذلك توسيع مفهوم الاكتمال هذا الى جمل جزئية لجملة ما . فالجسم الصلب لا يمكن طبعا اعتباره جملة مثالية ولكن

يمكن حساب مغناطيسيته باعتبار أن سبينات أيوناته يمكن تشبيهها بجملة مثالية كلاسيكية ما دامت التأثيرات المتبادلة : سبيناً ـ شبكة ـ أو سبيناً ـ سبيناً ضعيفة للغاية.

ان البحث عن كيفية توزع الجسيمات بين سويات الطاقة والحالات الكوانتيه يشكل المسألة الرئيسية للفيزياء الحرارية الاحصائية لان معرفتنا لهذه التوزعات أي تحديد التابع $N_i = f(g_i, \varepsilon_i)$ يسمح لنا بايجاد مختلف قوانين الترموديناميك الوصفية. وقد وجدنا (فقرة 1.2) أن الغرض الرئيسي للفيزياء الحرارية الاحصائية هو أن تسمح لنا بحساب مقادير ماكروسكوبيه قابلة للقياس بدءاً من مقادير جزيئية للحالات الميكروفيزيائية.

من أجل ذلك يجب البحث عن عدد التراكيب الممكنة مع N جسيم يمكن لها أن تشغل سويات طاقة ε_i ، منطبقة g_i مرة. ولكن لما كان العدد N كبيرا فان العدد الكلي لهذه التراكيب سيكون عمليا مساويا عدد التراكيب الموافقة للاحتمال الاعظمي (فقرة 1.5.B) حيث يمكن القول أن كل الجسيمات ستكون عمليا في الحالة الاكثر احتمالا ؛ أي أنه يمكن أن نهمل تلك الجسيمات التي تبعد عن هذه الحالة كونها نسبيا قليلة العدد.

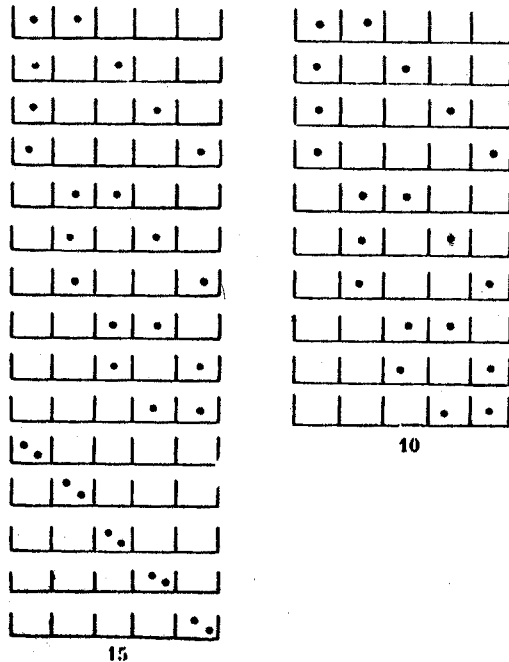
3.2 ـ أمثلة على التوزيعات :

ان توزع الجسيمات في مختلف الحالات الكوانتيه وعلى سويات الطاقة المختلفة، أي عدد التراكيب التي نحصل عليها بكل الطرق الممكنة لتوزيع N_i جسيم في g_i حالة كوانتيه ذات الطاقة ε_i يعتمد على طبيعة الجسيمات المدروسة.

المثال الاول :

ما هو عدد التراكيب الممكنة مع $N_o = 2$ جسيمة ، طاقة كل منهما ε_o ، ويمكنهما ان تشغل خمس حالات كوانتيه $g_o = 5$ ؟

نميز هنا نوع الجسيمة ونطبق الدستور (1.8) فنجد آن هاتين الجسيمتين والتي لكل منهما نفس الطاقة تعطينا 15 تركيبه كما يبين الشكل (3.1) اذا كانت من نوعية البوزونات و 10 تركيبات اذا كانت من نوع الفيرميونات .



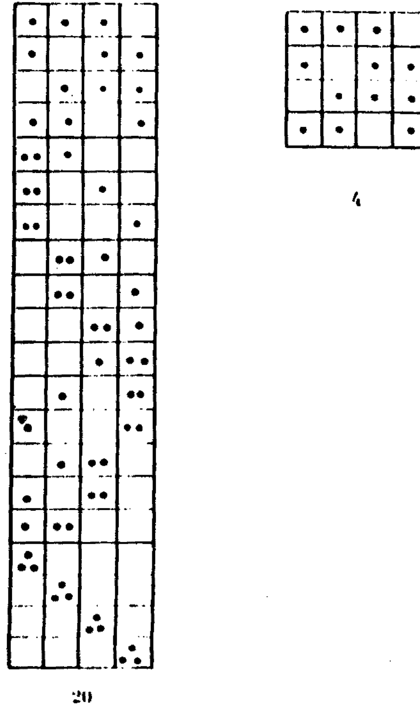
احصاء بوزه ـ آينشتاين   احصاء فنرمي ـ ديراك

الشكل رقـــم (3.1)

المثال الثاني :

ما هو عدد التراكيب الممكنة مع $N_1=3$ جسيمة طاقة كل منها ε_1 ويمكنها أن تشغل اربع حالات كوانتيه $g_1=4$، ؟

نلاحظ هنا أن هذه الجسيمات الثلاث تعطينا 20 تركيبه اذا كانت بوزونات و 4 تركيبات اذا كانت فرميونات (الشكل 3.2) .



احصاء فرمي-ديراك　　　　　احصاء بوزه-آينشتاين

الشكل رقم (3.2)

المثال الثالث :

ما هو عدد التراكيب التي يمكننا انشاؤها مع $N_o=2$ جسيمة طاقة كل منها ε_o ويمكنها أن تشغل خمس حالات كوانتيه $g_o=5$ و $N_1=3$

جسيمة ، طاقة كل منها ε_1 يمكنها أن تشغل اربع حالات كوانتيـه ، $g_1 = 4$ ؟ .

هنا نحصل على تركيب جديد بأن نشارك كل تركيبه من المثال الاول جميع تراكيب المثال الثاني وذلك حسب قاعدة nxm (فقرة 1.4.A) فعدد التراكيب الكلية سيكون مساويا جداء عدد التراكيب التي نحصل عليها في المثال الاول مضروبا بعدد التراكيب التي نحصل عليها في المثال الثاني أي :

في احصاء بوزه ـ اينشتاين $15 \times 20 = 300$

وفي احصاء فيرمي ـ ديراك $10 \times 4 = 40$

3.3 ـ توزيع البوزونات :

يمكن أن يوجد في كل حالة كوانتيه عدد ما من الجسيمات. ما هو عدد الطرق التي يمكن ان نوزع بها N_i بوزونا ذي طاقة ε_i في g_i حالة كوانتيه .

لحساب عدد الطرق هذا سوف نعتبر التمثيل التالي ، سوف نمثل الجسيمة بكرة والحالة الكوانتيه بصندوق ، فتصبح المسألة كما يلي: ما هو عدد الطرق لوضع N_i كرة في g_i صندوق ، دون أن يكون هناك ترقيم للكرات ،أي دون أن نرغب في معرفة أي الكرات موجودة في أي صندوق (مبدأ عدم التمايز) .

ان الجسيمات غير خاضعة لمبدأ باولي ، وبالتالي يجب أن نفترض هنا أن كل صندوق يمكن أن يستوعب اي عدد من الكرات .

لنخلط كل الصناديق وكل الكرات فنحصل على N_i+g_i عنصرا ،لنأخذ من هذه العناصر أي صندوق ونضعه جانبا ، ثم تؤخذ العناصر الباقية $N_i+g_i -1$ عشوائيا من الكومه العامة ، عنصرا تلو الاخر بغض النظر عما اذا كان ما يؤخذ صندوقا أو كرة ،وتوضع في صف واحد مع ذلك الصندوق من اليسار الى اليمين .

ان احدى الترتيبات التي يمكن الحصول عليها هي التالية :

.... ، ك ، ص ،ك ،ك ، ك ،ص ، ص ، ك ، ك ، ص

وبما أنه ينبغي أن يظهر صندوق على اليسار، يمكن أن تتوزع العناصر الباقية فيما بينها بطرق عددها $(N_i + g_i -1)\,!$ طريقة (وفق المعادلة 1.6).

نرمي الان كل كرة في أقرب صندوق اليها على اليسار،فنجد من أجل التوزيع الذي اعتبرناه أنه يكون هناك : كرتان في الصندوق الاول من اليسار ،لا شيء في الثاني ،ثلاث كرات في الثالث .... وهكذا. أي أن لدينا $(N_i+g_i-1)\,!$ توزيعا ولكن لا يمكن تمييزها كلها بعضها عن بعض ، ذلك أنه اذا وضعنا الكرة الثانية موضع الاولى أو في موضع آية كرة آخرى فانه لا يحدث أي تغيير في الترتيب المذكور، فهناك اذا بين الكرات تبديلات عددها $N!$. وكذلك يمكن أن تتبادل الصناديق فيما بينها ، اذ لا آهمية للترتيب الذي تظهر به الصناديق ،غير أن الصندوق الاول فقط ينبغي ألا يمس اذ انه يقع دائما الى اليسار في طرق الترتيب ، فهناك اذا بين الصناديق $(g_i -1)\,!$ تبديلا ممكنا .

وهكذا ينتج ،حسب الفقرة 1.4.C، أن عدد الطرق المختلفة التي يمكن أن نوزع بها N_i كرة (بوزونا) في g_i صندوقا (حالة كوانتيه) يعطى بالعلاقة :

$$C = \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i!\ (g_i - 1)!} \qquad \text{(تركيبا)}$$

هذا الحساب محقق من أجل N_i جسيمة ذات طاقة ε_i .

من أجل مجموعة موءلفة من N بوزونا فان عدد التراكيب الكلية الممكنة يساوي الى جداء عدد التراكيب الممكنة من أجل كل سوية طاقة (قاعدة nxm) ويكون :

$$C_B = \prod_i \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i!(g_i - 1)!} \qquad (3.1)$$

3.4 ـ توزيع الفرميونات :

عندما تكون الجسيمات خاضعة لمبدأ باولي (فرميونات) يكون حساب عدد الطرق الممكنة التي تتوزع بها الجسيمات(الفرميونات) والتي طاقة كل منها ε_i في g_i حالة كوانتيه أكثر سهولة . اذ يكون لدينا حيئنذ على الدوام المتراجحة : $g_i \geqslant N_i$ ،لانه لا يوجد الا جسيم واحد في كل حالة ، لذلك من بين العدد الكلي g_i حالة سيكون هنا فقط N_i حالة مشغولة .

لنأخذ ثانية تمثيل الكرات والصناديق حيث نمثل الجسيمة N_i بكرة والحالة g_i بصندوق .

ان الطرق المختلفة للتوزيع تتباين فيما بينها فقط بتحديد عدد التبديلات الممكنة بين مختلف الصناديق والتي عددها g_i والتي

يكون قسم منها فارغا وعددها $(g_i - N_i)$ صندوق فارغ والقسم الآخر يكون مملوء وعددها N_i صندوقا مملوءا.

ان عدد التبديلات الممكنة بين مختلف الصناديق فارغة أومملوءه يساوي $g_i!$. ولكن من جهة ثانية لدينا $(g_i - N_i)$ صندوقا فارغا كونها غير متمايزة فان تغيير الترتيب فيما بينها لا يغير من الحالة الكلية لتوزع الكرات ، أي أن هناك $(g_i - N_i)!$ ترتيبا لا يغير من الحالة المدروسة شيئا وبالتالي فان عدد التبديلات الكلي سيصغر $(g_i - N_i)!$ مرة.

كذلك الامر كون الكرات غير متمايزة فيما بينها فان تغيير ترتيب الصناديق المملوءه فيما بينها والتي عددها N_i صندوقا لا يعطينا تراتيب جديدة. أي أن هناك $N_i!$ ترتيبا اضافة الى ما سبق لا يغير من الحالة المدروسة شيئا وسيصغر مرة ثانية عدد التبديلات الكلي $N_i!$ مرة.

وهكذا نجد أنه من بين كل الترتيبات $g_i!$ الممكنة هناك فقط مجموعة مختلفة من التراتيب عددها :

$$C_i = \frac{g_i!}{N_i!\,(g_i - N_i)!}$$

ومن أجل مجموعة مؤلفة من N فرميونا فان عدد الطرق المختلفة يساوي الى جداء عدد التراكيب الممكنة من أجل كل سوية طاقة ويكون

$$C_F = \prod_i \frac{g_i\,!}{N_i!\,(g_i - N_i)\,!} \tag{3.2}$$

3.5ـ تطبيق التوزيعات على المثال المدروس في الفقرة (3.2) :

المثال الاول : $g_o = 5 \quad , \quad N_o = 2$

بوزونات
$$C = \frac{(g_o+N_o-1)\,!}{N_o!(g_o-1)!} = \frac{6!}{2!4!} = 15$$

فرميونات
$$C = \frac{g_o!}{N_o!\,(g_o-N_o)!} = \frac{5!}{2!3!} = 10$$

المثال الثاني : $g_1 = 4 \quad , \quad N_1 = 3$

بوزونات
$$C = \frac{(g_1+N_1-1)\,!}{N_1!(g_1-1)\,!} = \frac{6!}{3!3!} = 20$$

فرميونات
$$C = \frac{g_1!}{N!\,(g_1-N_1)!} = \frac{6!}{3!1!} = 4$$

3.6ـ تحويل علاقات التراكيب :

تطبق العلاقتان (3.1)و(3.2) عموما على عدد كبير من الجسيمات وعلى عدد كبير من الحالات الكوانتيه . وقد وجدنا أنه في حالة الاعداد الكبيرة أن التوزيعات الاحتمالية (1.5.B) تمتد على مجال ضيق حيث يبين التوزيع سلوكا مكثفا قرب قمة المنحني الممثل للتوزيع (أنظر الشكل 1.2) . لذا يفضل في الاحصاء استخدام المنشور اللوغاريتمي كونه أكثر متناولا ، اضافة الى آن مجال صلاحيته تكون أكثر سعة ويغطي في الواقع كل عرض التوزيع . لذا سنقوم فيما يلي بتحويل العلاقتين المذكورتين الى شكل لوغاريتمي وذلك باستخدام الصيغة المبسطة لقانون سترلينغ .

$$\ln N! = N\ln N - N$$

أ ـ في احصاء بوزه ـ آينشتاين (حالة البوزونات)

$$C_B = \prod_i \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i!(g_i - 1)!}$$

باهمال الواحد أمام g_i لان $g_i >> 1$ يأخذ هذا التابع الشكل

$$C_B = \prod_i \frac{(N_i + g_i)!}{N_i!\ g_i!} \qquad (3.3)$$

بأخذ اللوغاريتم نجد :

$$LnC_B = \sum_i [Ln(N_i + g_i)! - LnN_i! - Lng_i!]$$

$$LnC_B = \sum_i [(N_i + g_i) Ln(N_i + g_i) - (N_i + g_i) - N_i LnN_i + N_i - g_i Lng_i + g_i]$$

$$LnC_B = \sum_i [(N_i + g_i) Ln(N_i + g_i) - N_i LnN_i - g_i Lng_i]$$

$$LnC_B = \sum_i [N_i Ln(1 + \frac{g_i}{N_i}) + g_i (\frac{N_i}{g_i} + 1)] \qquad (3.4)$$

ب ـ في احصاء فرمي ـ ديراك (حالة الفرميونات)

$$C_F = \prod_i \frac{g_i!}{N_i!\ (g_i - N_i)!}$$

بأخذ اللوغاريتم نجد :

$$LnC_F = \sum_i [(Lng_i! - LnN_i! - Ln(g_i - N_i)!]$$

$$LnC_F = \sum_i [g_i Lng_i - g_i - N_i LnN_i + N_i - (g_i - N_i) Ln(g_i - N_i) + + (g_i - N_i)]$$

وذلك باضافة وطرح المقدار الاخير في المنشور .

$$L\,nC_F = \sum_i [(N_i - g_i) Ln(g_i - N_i) - N_i Ln\ N_i + g_i\ Ln\ g_i]$$

$$LnC_F = \sum_i [N_i Ln(\frac{g_i}{N_i} - 1) - g_i Ln(1 - \frac{N_i}{g_i})] \qquad (3.5)$$

جـ ـ يمكن الاستعاضه عن العلاقتين (3.4)و(3.5) بعلاقة وحيدة :

$$LnC = \sum_i [N_i Ln(\frac{g_i}{N_i} - \delta) - \delta g_i\ Ln(1 - \delta \frac{N_i}{g_i})]$$

حيث نأخذ :

$\delta = 1$ في احصاء فرمي ـ ديراك .

$\delta = -1$ في احصاء بوزه ـ آينشتاين.

$\delta^2 = 1$ في كلا الاحصائيين .

3.7 ـ ايجاد التابع $N_i = f(g_i, \varepsilon_i)$

بعد أن قمنا بحساب العدد الكلي للتراكيب الممكنة لـ N جسيمة ، نلاحظ أنه في الحالة الاكثر احتمالا تعتمد قيمة N_i على كل من g_i و ε_i كما وجدنا في الفقرة 3.1 . لحساب التابع $N_i = f(g_i, \varepsilon_i)$ الذي يبين كيف تتوزع N_i جسيمة بين سويات الطاقة في الحالة الاكثر احتمالا،يكفي ان نفتش عن قيم المتحولات N_i بحيث تحقق الشروط التالية المفروضة على جملة الجسيمات

آ ـ المبدأ الاول المطبق على جملة جسيمات ضعيفة التأثير المتبادل فيما بينها او جملة مثالية :

$$U = \sum_i N_i \varepsilon_i$$

ب ـ مصونية عدد جسيمات الجملة أي :

$$N = \sum_i N_i$$

وهذا الشرط المفروض على جملة جسيمات يتعلق بطبيعة هذه الجسيمات ،وهو محقق في كل مره لا يكون فيها هذا العدد معتمدا على الطاقة الكلية ، أي في أكثر الاحوال ،الا أنه لا يكون محققا بشكل خاص في حالة الفوتونات .

ج ـ اعتبار حالة الجملة هي الحالة الاكثر احتمالا،ويوافق ذلك كون C اعظميا عندما تتغير قيم N_0، N_1، N_2،.....بفرض :

$$C_{max} = W$$

نسمي W الاحتمال الترموديناميكي ، ويجب ان نلاحظ أنها ليست احتمالا ولكنها كمية تتناسب معه ومعامل التناسب هو العدد الكلي لكل التراكيب الممكنة،وبالتالي فان W هي عدد كبير جدا .

اذا كانت C أعظمية فان $dC=0$ ويكون (حيث $C \neq 0$)

$$dC/C = d\,LnC = 0$$

ويعطينا هذا الشرط وجود نهاية للتابع ويبرهن رياضيا أن هذه النهاية أعظمية .

د ـ يتم حساب عدد التراكيب وفقا لنوع الجسيمات ، توزع بوزه ـ آيشتاين من أجل البوزونات أو توزع فرمي ـ ديراك من أجل الفرميونات .

3.8ـ قوانين التوزع

3.8.A ـ الاحصاءات الكوانتية :

ان المعادلات الثلاث التي تميز الجملة المدروسة في حالتها الاكثر احتمالا هي التالية :

$$N - \sum_i N_i = 0 \tag{3.6}$$

$$U - \sum_i N_i \varepsilon_i = 0 \tag{3.7}$$

$$LnC = \sum_i \left[N_i Ln\left(\frac{g_i}{N_i} - \delta\right) - \delta g_i Ln\left(1 - \delta \frac{N_i}{g_i}\right)\right] \tag{3.8}$$

يجب ان يكون أعظميا .

يجب أن تكون هذه العلاقات الثلاث منسجمة ، أي محققة معا في نفس الوقت .

– لكي نفتش عن نهاية تابع $f(x_1,\ldots\ldots,x_k)$ يتبع k متحولا ترتبط فيما بينها وفق علاقتين من الشكل $g(x_1,\ldots\ldots\ldots,x_k) = 0$ و $h(x_1,\ldots\ldots,x_k) = 0$ يلزم ويكفي أن تتحقق العلاقات التالية :

$$f'_{x_1} + \alpha\, g'_{x_1} + \beta\, h'_{x_1} = 0$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$f'_{x_k} + \alpha\, g'_{x_k} + \beta\, h'_{x_k} = 0$$

حيث

$$f'_{x_1} = f'_{x_1}(x_1, x_2, \ldots\ldots\ldots, x_k) = \frac{\partial f}{\partial x_1}$$

وهكذا بالنسبة لبقية المشتقات الجزئية ، α و β تمثلان وسائط تسمى مضاريب لاغرانج (انظر الملحق I).

وبالنسبة لمسألتنا يوجد k متحول $N_1, N_2, N_3, \ldots\ldots$ بفرض

$$\ldots) = Ln\, C$$

$$g(N_1, N_2, \ldots\ldots) = N - \sum_i N_i$$

$$h(N_1, N_2, \ldots\ldots) = U - \sum_i N_i \varepsilon_i$$

فان الشروط الواجب تحققها تمثل حل جملة المعادلات التاليــة

وعددها k :

$$\frac{\partial}{\partial N_1} LnC + \alpha \frac{\partial}{\partial N_1}(N - \sum_i N_i) + \beta \frac{\partial}{\partial N_1}(U - \sum_i N_i \varepsilon_i) = 0$$

....

....

....

$$\frac{\partial}{\partial N_k} LnC + \alpha \frac{\partial}{\partial N_k}(N - \sum_i N_i) + \beta \frac{\partial}{\partial N_k}(U - \sum_i N_i \varepsilon_i) = 0$$

ولكن بأخذ مشتق LnC بالنسبة لـ N_i نجد مع ملاحظة آن g_i ليست تابعا لـ N_i ان :

$$\frac{\partial}{\partial N_i} LnC = Ln\left(\frac{g_i}{N_i} - \delta\right)$$

وكذلك

$$\frac{\partial}{\partial N_i}(N - \sum_i N_i) = -1$$

$$\frac{\partial}{\partial N_i}(U - \sum_i N_i \varepsilon_i) = -\varepsilon_i$$

ومنه

$$Ln\left(\frac{g_i}{N_i} - \delta\right) - \alpha - \beta\varepsilon_i = 0$$

$$\frac{g_i}{N_i} - \delta = e^{\alpha + \beta\varepsilon_i}$$

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i} + \delta} \qquad (3.9)$$

حيث $\delta = 1$ في احصاء فرمي ـ ديراك أي :

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i} + 1} \qquad (3.10)$$

و $\delta=-1$ في احصاء بوزه ـ آينشتاين أي :

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i} - 1} \qquad (3.11)$$

نسمي تلك التوابع توابع التوزع للجسيمات في سويات الطاقة وفي الحالات الكوانتيه وذلك عندما تكون هذه الجسيمات في الحالة الاكثر احتمالا .

ونلاحظ أن N_i تتناسب مع g_i وهذا منطقي لان كل حالة منطبقة (متكررة) يفترض انها متساوية الاحتمال.

3.8.B ـ تقريب الاحصاءات الكوانتيه ـ احصاء ماكسويل ـ بولتزمان :

يحدث غالبا أن يكون المقدار الاسي $e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}$ كبيرا جدا بالمقارنة مع الواحد. في هذه الحالة يأخذ تابع التوزع القيمة :

$$N_i = g_i\, e^{-\alpha-\beta\varepsilon_i} \qquad (3.12)$$

هذا التقريب مشروع عندما يكون عدد الجسيمات، طاقة كل منها ε_i، اقل بكثير من عدد الحالات الكوانتيه التي يمكن أن تشغلها هذه الجسيمات ، أي $N_i \ll g_i$ وهذا يتفق مع حالة كون الجسيمات بشكل ذرات أو جزيئات .

في الواقع يمكن أن نكتب المعادلتين (3.10) و (3.11) بالشكل :

$$\frac{g_i}{N_i} - 1 = e^{\alpha + \beta \varepsilon_i}$$ توزع فرمي - ديراك

$$\frac{g_i}{N_i} + 1 = e^{\alpha + \beta \varepsilon_i}$$ توزع بوزه - آينشتاين

فاذا كانت $\frac{g_i}{N_i} >> 1$ أي $g_i >> N_i$ فان بامكاننا اهمال الواحد في هاتين العلاقتين اللتين تصبحان مطابقتين للعلاقة (3.12) المعروفة بعلاقة ماكسويل - بولتزمان .

في الحقيقة توصل ماكسويل - بولتزمان الى هذه العلاقة منذ نهاية القرن التاسع عشر قبل أن تكون مفاهيم التناظر والتوابع الموجية وعدم التمايز قد عرفت بعد وذلك باستخدام مبادىء التحليل العددي(الفقرة 1.4.B) كما يلي :

بفرض أن لدينا غازا مؤلفا من N جسيمة مختلفة (متمايزة) نريد توزيعها على السويات الطاقيه بحيث يكون لدينا :

N_o جسيمة في سوية الطاقة ε_o يمكن أن تأخذ g_o حالة كوانتيه (الانطباق)

N_1 جسيمة في سوية الطاقة ε_1 يمكن أن تأخذ g_1 حالة كوانتيه

....

N_i جسيمة في سوية الطاقة ε_i يمكن أن تأخذ g_i حالة كوانتيه

....

ان عدد الطرق المختلفة لتوزيع الجسيمات الـ N على سويات الطاقة بالشكل المذكور اعلاه دون الاخذ بعين الاعتبار التوزيعات المختلفة الممكنة في سوية طاقة ما يعطى بالعلاقة (1.7) أي :

$$\frac{N!}{N_1!N_2!\ldots\ldots} = \frac{N!}{\prod_i N_i!}$$

لنأخذ الان سوية الطاقة ε_i مثلا ، ان عدد الطرق التي يمكن أن تتوضع بها الـ N_i جسيمة في الحالات الكوانتيه g_i لهذه السوية الطاقية يساوي $g_i^{N_i}$ حسب العلاقة (1.6) .

وبالتالي فان عدد الطرق المختلفة لتوزيع الجسيمات على سويات الطاقة يكون مساويا :

$$C_M = \left(\frac{N!}{\prod N_i!}\right)\left(\prod_i g_i^{N_i}\right) = N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \qquad (3.13)$$

وهي نفس القيمة المشتركة التي يتناهى اليها توزيع البوزونات (3.1) وتوزيع الفرميونات (3.2) عند اهمال الحدود التي تحوي N_i وكل حد يصغره امام g_i ونترك برهان ذلك كتطبيق للقارىء .

بأخذ لوغاريتم العلاقة (3.13) نجد :

$$Ln C_M = \sum_i N_i Ln g_i - \sum_i (N_i Ln N_i - N_i) + N Ln N - N \qquad (3.14)$$

وهي علاقة مطابقة بتقريب قدره* $(N Ln N - N)$ الى تلك العلاقة

---

* يتضح من دراسة أنتروبية مزيج أن الحد $N Ln N - N$ يفرق بين الجسيمات المتمايزة والجسيمات غير المتمايزة . في الحالة الاخيرة يكون :

$$Ln C = \sum_i N_i Ln \frac{g_i}{N_i} + N$$

التي نحصل عليها بأخذ $N_i/g_i << 1$ في العلاقة العامة (3.8) وبالتالي يكون من السهل باجراء حساب مشابه للذي اتبعناه في الفقرة السابقة أن نجد بدءا من المعادلات الثلاث :

$$N - \sum_i N_i = 0$$

$$U - \sum_i N_i \varepsilon_i = 0$$

$$LnC_M = \sum_i (N_i \, Ln \frac{g_i}{N_i} + N_i) + (NLnN - N)$$

قانون توزع ماكسويل ـ بولتزمان (العلاقة 3.12) .

3.8.B.1 ـ ملاحظة على احصاء ماكسويل ـ بولتزمان :

تسمح لنا العلاقة (3.13) بحساب عدد التراكيب الممكنة مع N جسيمة متمايزة ونكتب :

$$C_{dis} = N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \tag{3.15}$$

أما اذا كانت الجسيمات N غير متمايزة فيما بينها فان عدد التراكيب الممكنة تصبح :

$$C_{indis} = \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i\,!} \tag{3.16}$$

وذلك لان :

$$C_{dis} = N! \, C_{indis}$$

كما يمكن الوصول الى العلاقة (3.16) مباشرة بدءا من توزيع

البوزونات (3.3) أو بدءا من توزيع الفيرميونات(3.2) وذلك عند اهمال الحدود التي تحوي N_i وكل حد يصغره أمام g_i (حالة ذرات أو جزيئات) كما يلي :

$$C_B = \prod_i \frac{(N_i+g_i)!}{N_i!g_i!} = \prod_i \frac{(g_i+N_i)(g_i+N_i-1)\ \ldots.(g_i+1)}{N_i!} \rightarrow \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$

مع بقائه دوما أكبر من هذه النهاية ، وكذلك :

$$C_F = \prod_i \frac{g_i!}{N_i!(g_i-N_i)!} = \prod_i \frac{(g_i)\ldots(g_i-N_i+2)(g_i-N_i+1)}{N_i!} \rightarrow \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$

مع بقائه دوما أصغر من هذه النهاية.

* *

*

الفصل الرابع

التوزعات الاحصائية والمقادير الترموديناميكية

4.1 ـ تمهيد :

عالجنا في الفصول السابقة المفاهيم الاساسية لنظرية جزيئية تتعلق بتوزيع الجسيمات على حالات كوانتيه توءلف بمجملها حالة ماكروسكوبيه معينة للجسم المدروس ، الا أننا لم نبين بعد كيف يتم هذا الارتباط بين الحالة الميكروسكوبية المبينة بقوانين توزع (احتمالية) والمقادير الترموديناميكية (الماكروسكوبية) التي نسعى لتحديدها باستخدام قيمها الوسطى كماذكرنا في مقدمة دراستنا (الفقرة 1.2)؛أو بقول آخر كيف يتم حساب هذه المقادير الترموديناميكية بدءاً من قوانين التوزع الاحصائية التي وجدناها في الفصل السابق .

في هذا الفصل سنقوم بالاجابة على هذه المسألة المطروحة باستخدام مفاهيم أوجدها العالم النمساوي الشهير بولتزمان تتعلق بحالة التوازن لغاز .

4.2 – فراغ الطــور

لنعتبر غازا وحيد الذرة موءلفا من عدد معين N مـن الجزيئات ، طاقته الكلية U ثابته ضمن حجم V لا يتغير. عنـد لحظة ما تتحدد حالة جزيئة وحيدة الذرة بستة وسائط : احداثيـات الموضع الثلاثة x,y,z والمركبات الثلاثة لشعاع سرعتها V_x,V_y,X_z *.
اعتبر بولتزمان وجود فراغ سداسي الابعاد اطلق عليه اسم "فـراغ الطور" . تتمثل فيه حالةجزيئـة ما بنقطة واحدة لها ستة احداثيات x,y,z , P_x , P_y, P_z حيث $P_x = m\,\nu_x$ ، $P_y = m\,\nu_y$
$P_z = m\,\nu_z$ تمثل مركبات شعاع كمية الحركة $m\vec{v}$ الناتجة عن كتلـة الجزيئة وشعاع سرعتها. سنطلق على هذا الشعاع للاختصاراسم شعاع العزم " Moment " أو بالانكليزية " momentum " . تكون حالة الغـاز في لحظة معينة معرفة تماما اذا عرفنا في فراغ الطور النقطـة P_i الممثلة لكل جزيئة. تصور بولتزمان انه يمكن تقسيم فراغ الطـور الى مناطق متساوية الحجم (△) ذات أبعاد صغيرة جدا بحيث يمكننـا أن نهمل التغير الطفيف بين طاقات الجزيئات الموجودة في كـل منطقة ، تتحدد حالة الغاز عندها بمعرفة عدد الجزيئات الموجـوده في كل منطقة كما تتميز الجزيئات الموجودة في نفس المنطقة بأن لها نفس الاحداثيات الستة $x_i,y_i,z_i,P_{ix},P_{iy},P_{iz}$ (بتقريب متناه فـي الصغرنفترضه مهملا) وبالتالي يمكن وصف حالة الغاز على السلـم

* نفترض هنا أن الجزيئات وحيدة الذرة ومتماثلة المناحـي Isotropes.في هذه الحالة تتميز الجزيئات فقط بستة وسائط كـون طاقة الهيجان الحراري تتطابق مع الطاقة الانسحابية لها.

الجزيئي بالاحداثيات الستة للمناطق المختلفة وبعدد الجزيئات الموجودة في كل منطقة. ان حالة كهذه حيث استثنينا فردية الجزيئات تمثل الحالة الماكروسكوبيه . لنفترض الان ان الجزيئات متمايزة ومرقمة ولنأخذ ارقام الجزيئات الموجودة في كل منطقة. فاذا اضطلحنا على تعريف حالة ما ليس فقط بعدد الجزيئات في كل منطقة وانما بمعرفة ارقامها فاننا نقول مع بولتزمان اننا نميز بذلك "بُنْيَة" Complexion . مفهوم البنية هذا حسب بولتزمان هو شيء أكثر تحديدا بكثير من حالة ماكروسكوبية. عموما يمكن أن تشكل حالة ماكروسكوبية ما من عدد كبير من البنى التي يمكن استنتاج احداها من الاخرى بتبادل مواضع الجزيئات بين المناطق المختلفة. في الواقع هذا ما قمنا به حتى الان في حساب التوزعات الاحصائية حيث شبهنا الجزيئات بكرات ومناطق فراغ الطور بالصناديق التي نوزع الكرات بداخلها (انظر الفقرة 3.3).

4.3 ـ الاحتمال والانتروبية (مبدأ بولتزمان)

وفقا لبولتزمان فان مجموعة من جزيئات غاز توجد في لحظة ما في حالة ماكروسكوبية ذات احتمال ضعيف ستتطور خلال الزمن بسبب الاصطدامات المتعاقبة نحو حالة ماكروسكوبية باحتمال أعظمي . ان كافة البنى التي نفترض من حيث المبدأ انها متساوية الاحتمال تتشكل بصورة متتابعة خلال الزمن والحالة الماكروسكوبية المتشكلة في اغلب الاحيان توافق العدد الاكبر من البنى . وهذا يقودنا الى قبول من جهة أن حالة التوازن الاحصائية توافق الحالة الماكروسكوبية الاكثر احتمالا، وقبول من جهة أخرى أن الجملة باستمرارها في التطور

دون توقف تمر بحالات ماكروسكوبيه تبعد أو تقرب من الحالة الاكثر احتمالا. فالجملة تخضع " لترجحات " Fluctuation خلال الزمن. ترجحات توافق الى فوارق ضعيفة زهيدة بالنسبة للحالة الاكثر احتمالا عندما تكون الجملة موءلفة من عدد كبير جدا من الجسيمات كما سنجد في نهاية هذه الفقرة.

من جهة ثانية نعلم في علم الترموديناميك الماكروسكوبي أن حالة التوازن الترموديناميكي لجملة معزولة ذات حجم ثابت تتميز بكون تابع الانتروبيه S أعظميا . فالجملة التي لا تكون في حالة توازن ترموديناميكي تتطور بصورة غير عكوسة، نحو هذه الحالة من الانتروبيه العظمى (2.2 فقرة ب).

لقد تنبأ بولتزمان مستنتجا هذا التوازي وجود علاقة بين مفهوم الانتروبيه S الترموديناميكي والمفهوم الاحصائي للاحتمال W. لتحديد هذه العلاقة يجب ملاحظة أن الانتروبيه مقدار يتمتع بخاصية التجميع : فأنتروبيه مجموعة موءلفة من عدة أجزاء مميزة ومنفصلة عن بعضها بعضا تساوي مجموع أنتروبيات الاجزاء . في حين أن الاحتمال W هو على العكس مقدار يتمتع بخاصية الجداءات . بمعنى اذا كانت W_1 تمثل تابع الاحتمال لجملة A كي تكون في الحالة 1 ، واذا كانت W_2 تمثل تابع الاحتمال لجملة B كي تكون في حالة 2 ،واذا كانت A و B مجموعات غير مرتبطة (مستقلة) فان الاحتمال الكلي كي توجد A في الحالة 1 و B في الحالة 2 معا في نفس الوقت يساوي(حسب 1.4.A):

$$W = W_1 \cdot W_2$$

اذن كي نتمكن من تحقيق أن جملة مركبة تحقق معا العلاقتين

$S = S_1 + S_2$ و $W=W_1 . W_2$ فان العلاقة بين S و W يجب أن تأخذ الشكل :

$$S = K \ Ln \ W \qquad (4.1)$$

حيث تمثل K ثابته التناسب وتسمى ثابته بولتزمان نسبة الى بولتزمان الذي افترض وجود مثل هذه العلاقة بين الانتروبية والاحتمال.

بايجاد هذه العلاقة يصبح من الممكن ربط المقادير الترموديناميكية بالمقادير الاحصائية وادخال المعنى الاحصائي لمفهوم درجة الحرارة المطلقة بدءا من العلاقة $dS = \frac{dQ}{T}$ أو $T = \frac{dQ}{dS}$ مطبقة على تحول عكوس متناه في الصغر . فاستنادا الى فرضية بولتزمان تأخذ هذه العلاقة الشكل :

$$T = \frac{dQ}{K dLnW} \qquad (4.2)$$

اذا في حالة التوازن تكون الانتروبية اعظمية ، وبالتالي يمكن أن نكتب $dS = 0$ وينتج عن ذلك أن $dL\,nW=0$ الموافق للتوزع الاكثر احتمالا .

لذلك فالميكانيك الاحصائي يفسر الزيادة في انتروبية جملة مغلقة كنتيجة لميل طبيعي للجملة في أن تنتقل من حالة اقل احتمالا الى حالة أكثر احتمالا .

وانه ليساعدنا كثيرا أن نعبر عن مفهوم الاحتمال بعبارات أخرى مثل فوضى او عدم انتظام الجملة " Disordre " بأن نقول انه كلما كانت الفوضى كبيرة كان الاحتمال الترموديناميكي كبيرا ، وبالتالي كانت الانتروبية كبيرة . كذلك عندما تأخذ الانتروبية ،

وبالتالي الاحتمال الترموديناميكي ، اقل قيمة لها؛تكون فوضى الجملة في أدنى مرتبه ، أي أن الجملة ستكون في أقصى حالات انتظامها.
تفسير ذلك هو في أن أكبر مرتبة لدرجة انتظام النقاط الطورية لجملة غازية مثلا في الفراغ الطوري تنتج اذا وقعت بكاملها في منطقة واحدة، أي اذا كانت محصورة في حجم من الفراغ العادي صغير جدا وتتحرك كلها بنفس السرعة. الاحتمال الترموديناميكي W لحالة كهذه يأخذ أصغر قيمة له وهو W = 1 وتصبح الانتروبية kLnW مساوية الصفر.
كلما تباعدت الجسيمات في الفراغ العادي، تباعدت قيم سرعها في فراغ السرع وازدادت فوضى الجملة وبالتالي ازدادت انتروبيتها.
مثال ذلك لنتصور آن وعاء قسم حجمه الى قسمين بوساطة حاجز ويحتوي كل قسم على غاز يختلف عن الاخر ولكن بحيث ان عدد جزيئات الغاز الاول يساوي عدد جزيئات الغاز الثاني . ان جملة كهذه لها درجة انتظام محددة في أن جزيئات الغاز الاول تبقى في القسم الاول وجزيئات الغازالثاني تبقى في القسم الثاني . لنفرض أننا رفعنا الحاجز عندها ينتشر كل غاز في الاخر ويملا كل منهما حجم الوعاء بكامله بصورة متجانسة. الانتظام الاصلي اختفى وفوضى الجملة أو عدم انتظامها الاصلي قد ازداد . ولكن الانتروبية قد ازدادت ايضا لان الحجم الذي كان يشغله كل غاز قد تضاعف (عند درجة حرارة ثابته اذا كان الغازان كاملين).

في تمدد كظوم عكوس لغاز ما يزداد الحجم ولكن درجة الحرارة تتناقص ومع ذلك تبقى الانتروبية ثابتة وكذلك فوضى disorder الجملة يبقى ثابتا.تعليل ذلك ان زيادة الفوضى الناتجة عن زيادة الحجم توازنها نقصان الفوضى الناتجة عن تباطوء سرع جزيئاتها

عند درجة حرارة أخفض ٠

استنادا الى قوانين الترموديناميك تمثل هذه التحولات بالنسبة لجملة مغلقة التحولات الممكنة لها والتي اما أن تتزايد خلالها انتروبية الجملة أو أن تبقى ثابته ٠ في حين أن أي تحول تتناقص خلاله الانتروبية سيكون ممنوعا٠ ولكن هذه الفرضية الجازمة يجب تعديلها في ضوء الميكانيك الاحصائي ٠ فلو فرضنا أن جملة في حالة احتمال أعظمي او أنتروبية عظمى فان هذه الحالة لا تمثل حالة توازن بسبب الترجحات المستمرة للنقاط الطورية في فراغ الطور٠ وبالمصادفة يمكن أن تقع في احدى الحالات التي يكون الاحتمال من أجلها، وبالتالي الانتروبية ، اقل من الاحتمال الاعظمي .لا شك أن التغيرات الطفيفة تكون أكثر شيوعا من التغيرات الكبيرة، الا أن هذه الاخيرة ليست مستحيلة وانما احتمال عدم حدوثها يكون كبيرا٠ وسوف نتعرض لهذه المسألة بتفصيل اكبر في فصل الترجحات ٠

4.3.A ـ علاقة الانتروبية الاحصائية :

استنادا الى مبدأ الشك لهايزنبرغ (فقرة 5.2.1.) فان طاقة جملة ما لا يمكن تعيينها الا بدقة منتهية٠ لنفرض أنها محصورة بين قيمتين متجاورتين U و $U+\delta U$ وأن W هو عدد الحالات الكوانتية الممكنة للجملة في مجال الطاقة هذا، ان احتمال ملاحظة حالة ما i يكون عندها مساويا :

$$P_i = \frac{1}{W} \qquad (U \leqslant U_i \leqslant U + \delta U)$$

$$P_i = 0 \qquad (U_i < U \text{ أو } U_i > U + \delta U)$$

مع تحقق شرط التنظيم $\sum_i P_i = 1$

تعرف الانتروبية الاحصائية بالعلاقة :

$$S = -k\,\overline{\mathrm{Ln}P_i}$$

أي

$$S = -K \sum_i P_i \mathrm{Ln}\, P_i \qquad (4.1.a)$$

والمكافئة للعلاقة (4.1) . ونلاحظ أن المجموع في العلاقة (4.1.a) ممتد على الحالات الممكنة في مجال الطاقة ولكن يمكن أيضا أن نأخذه ممتدا على مجمل الحالات الطاقية لان $\sum_i P_i \mathrm{Ln}\, P_i = 0$ اذا كانت $P_i = 0$.

تعتبر هذه العلاقة (4.1.a) التي تعرف الانتروبية الترموديناميكية بعبارات الارتياب للحالة الميكروسكوبية لجملة ما علاقة عامة جدا يمكن استخدامها في كثير من العلوم كالنظرية المعلوماتيه مثلا حيث تعرف الانتروبية بعلاقة مشابهه لهذه العلاقة المذكورة كما سنجد في الفقرة (10.7.B).

4.4 ـ تعيين الوسائط α و β لقوانين التوزع:

سنقوم بحساب الوسائط α و β في حالة احصاء ماكسويل ـ بولتزمان أولا لانه يستخدم في أغلب الحالات ولان قيمة α تكون فيه محددة بعلاقة بسيطة، أما قيمة β فتأخذ نفس القيمة مهما كان الاحصاء المدروس.

4.4.A ـ تعيين الوسيط α

اذا كان عدد جسيمات الجملة المدروسة ثابتا فانه يمكننا أن نكتب باستخدام احصاء ماكسويل ـبولتزمان أن $N = \sum_i N_i$ حيث

ومنه $N_i = g_i e^{-\alpha - \beta\varepsilon_i}$:

$$N = e^{-\alpha} \sum_i g_i e^{-\beta\varepsilon_i} = e^{-\alpha} Z$$

ومنه نجد :

$$N_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-\beta\varepsilon_i} \qquad (4.3)$$

حيث فرضنا أن :

$$Z = \sum_i g_i e^{-\beta\varepsilon_i} \qquad (4.4)$$

ويسمى Z مجموع الحالات او تابع التحاص وهو عدد مميز للجسيمة يلعب دورا أساسيا في دراسات الفيزياء الحرارية الاحصائية .

أما قيمة α فتساوي :

$$\alpha = \text{Ln} \frac{Z}{N} \qquad (4.5)$$

أي أنها تابع للمقادير N و β و U لان Z يتبع الطاقة الكلية U وهذا ما سنبرهنه فيما يلي : لدينا

$$U = \sum_i N_i \varepsilon_i = \sum_i \varepsilon_i g_i e^{-\alpha - \beta\varepsilon_i} = e^{-\alpha} \sum_i \varepsilon_i g_i e^{-\beta\varepsilon_i} \qquad (4.6)$$

ولكن مجموع الحالات Z تابع كما يتضح من تعريفه (4.4) للعدد g_i ولـ β ولـ ε_i . ولكن ε_i تابع للحجم الذي تشغله الجسيمة (في الحركة الانسحابية فقط) والى مقادير مميزة لتركيبها الهندسي والالكتروني (المعادلة 2.4) . ومن أجل جزيئة ثنائية الذرة فان الطاقة الدورانية تتعلق بالبعد بين الذرتين فيها (2.7) وطاقة الاهتزاز تابع لتواتر الاهتزاز (2.10). وبالتالي فان Z تابع لـ β وللحجم V الذي يتبع نوع الجسيمة المدروسة :

$$Z = f(\beta, V) \tag{4.7}$$

يمكننا ضمن هذه الشروط أن نكتب :

$$U = -\frac{N}{Z}\left(\frac{\partial}{\partial \beta} \sum g_i e^{-\beta\varepsilon_i}\right)_V = -\frac{N}{Z}\left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)_V$$

$$U = -N\left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z\right)_V \tag{4.8}$$

وتجدر الملاحظة ان قيما α لا تتحدد بمعادلة (4.5) في الاحصاءات الكوانتيه وانما تكون اكثر تعقيدا ولا يمكن الحصول عليها الا باستخدام النشر وفق سلاسل .

4.4.B تعيين الوسيط β

يتم تعيين الوسيط β باجراء المقارنة بين توابع الحالة المحسوبة انطلاقا من الميكانيك الاحصائي مع تلك المعطاة في الترموديناميك الكلاسيكي ، في الواقع يمكننا أن نكتب العلاقة (3.14) على الشكل :

$$\ln C_M = \sum_i N_i \ln g_i - \sum_i N_i \ln N_i + N \ln N$$

$$\ln C_M = \sum_i N_i \ln \frac{g_i}{N_i} + N \ln N \tag{4.9}$$

كما ويمكننا حساب المقدار $\frac{g_i}{N_i}$ من العلاقة (4 3) التي تكتب على الشكل :

$$\frac{g_i}{N_i} = \frac{Z}{N} e^{\beta\varepsilon_i}$$

التي بأخذ اللوغاريتم تصبح :

$$\operatorname{Ln}\frac{g_i}{N_i} = \operatorname{Ln}Z - \operatorname{Ln} N + \beta\varepsilon_i$$

وبتعويض هذه القيمة في العلاقة (4.9) نحصل من أجل الحالة الماكروسكوبية الاكثر احتمالا على :

$$\operatorname{Ln}W = \sum_i N_i \operatorname{Ln}Z - \sum_i N_i \operatorname{Ln}N + \beta \sum_i \varepsilon_i N_i + N\operatorname{Ln}Z$$

$$\operatorname{Ln}W = N\operatorname{Ln}Z + \beta U$$

وبالتعويض في العلاقة الاساسية لبولتزمان :

$$S = k\operatorname{Ln}W$$

نجد

$$S = Nk\operatorname{Ln}Z + k\beta U$$

في الواقع اذا قمنا بتقديم طاقة dU الى الجملة المدروسة بشكل عكوس مع بقاء الحجم ثابتا ، فان هذه الزيادة dU تؤدي الى زيادة انتروبية الجملة بالمقدار

$$dS = k\beta\, dU \tag{4.10}$$

بعد الاخذ بعين الاعتبار العلاقة (4.7) .

ولكن تحت حجم ثابت تغير الطاقة الداخلية للجملة يتم حسب المبدأ الاول في الترموديناميك تحت شكل طاقة حرارية لان :

$$dU = dQ$$

ولدينا من جهة ثانية حسب المبدأ الثاني :

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dU}{T} \tag{4.11}$$

و بمطابقة العلاقتين (4.10) و(4.11) نجد أن $k\beta = \frac{1}{T}$ أو :

$$\beta = \frac{1}{KT} \qquad (4.12)$$

ان قيمة β هذه تبقى نفسها مهما كان الاحصاء المدروس كما ذكرنا في مقدمة هذه الفقرة و سنبرهن فيما يلي على ذلك. لنعتبر من أجل ذلك جملة مثالية موءلفة من جملتين جزيئيتين مثاليتين مركبتين لها .عدد جسيمات الاولى $N_o, N_1, \ldots\ldots, N_i$ جسيمة طاقاتها $\varepsilon_o, \varepsilon_1, \ldots\ldots, \varepsilon_i$ وعدد جسيمات الثانية $N'_o, N'_1, \ldots, N'_i$ جسيمة طاقاتها $\varepsilon'_o, \varepsilon'_1, \ldots, \varepsilon'_i$ لا تخضعان الى نفس الاحصاء كأن تكون احداها موءلفة من فرميونات والثانية من بوزونات مثلا .

يمكن أن نكتب من أجل هذه الجملة المركبة المعادلات التالية :

$$N = \sum_i N_i, \quad N' = \Sigma N'_i \quad , \ U = \Sigma(N_i \varepsilon_i + N'_i \varepsilon'_i)$$

بفرض أن عددالتراكيب التي يمكن أن تعطيها كل جملة جزئية هو C للاولى و C' للثانية يكون عدد التراكيب الجملة هو CC' حسب 1.4.A .

بتطبيق طريقة مضاريب لاغرانج يمكننا دراسة الحالة الاكثر احتمالا لهذه الجملة بأن نكتب من أجل كل متحول N_i و N'_i معادلة من الشكل :

$$\frac{\partial}{\partial N_i} \mathrm{Ln}\, C + \frac{\partial}{\partial N_i} \mathrm{Ln}\, C' + \alpha \frac{\partial}{\partial N_i}(N - \Sigma N_i) + \alpha' \frac{\partial}{\partial N_i}(N' - \Sigma N'_i) +$$

$$+ \beta \frac{\partial}{\partial N_i}\left(U - \Sigma N_i \varepsilon_i - \Sigma N'_i \varepsilon'_i \right) = 0$$

ولكن لما كانت C' ، $N'-\Sigma N'_i$ و $\sum_i N'_i \varepsilon'_i$ مقادير مستقلة عن المتحولات N_i تأخذ العلاقة السابقة الشكل :

$$\frac{\partial}{\partial N_i} LnC - \alpha - \beta \varepsilon_i = 0$$

وبمحاكمة مشابهه بالنسبة للمتحولات N'_i نجد :

$$\frac{\partial}{\partial N'_i} LnC' - \alpha - \beta \varepsilon'_i = 0$$

ان قيم N_i و N'_i تتعين بحل هاتين المعادلتين ٠

نلاحظ أن قيم C و α تختلف حسب الاحصاء المقترح ، ولكن مهما كانت طبيعة الجسيمات فان المعامل β يبقى نفسه ٠ في الواقع ان طاقة الجملة تؤدي بنا الى معادلة وحيدة معطاة بمبدأ حفظ الطاقة وهو :

$$U = \sum_i N_i \varepsilon_i + \sum_i N'_i \varepsilon'_i$$

مما يفسر وحدانية قيمة β مهما كان الاحصاء المدروس ٠

نلاحظ اخيرا أنه يمكن التعبير عن الوسيط β بدلالة الاحتمال الترموديناميكي W وذلك بالاستفاده من العلاقة (4.2) مع ملاحظة أن $dU = dQ$ بثبوت الحجم ، فنجد أن :

$$\frac{1}{KT} = \beta = \frac{\partial \, LnW}{\partial U}$$

أي أن β تابع للطاقة U للجملة المدروسة ، وهذه العلاقة تعين قيمة الطاقة عندما يكون الاحتمال اعظميا ،حسب تعريف W , أي في حالة التوازن الترموديناميكي ،كما يتضح منها أن أبعاد β هي من أبعاد مقلوب الطاقة ٠ يمكن اذا الاستفاده من خصائص الوسيط β

باستخدامه كمتحول ترمومتري لميزان حراري .فاذا وجدنا مثلا القيمة الخاصة β_M لهذا المتحول لميزان حراري M حين استخدامه لقياس درجة حرارة جسم ما A ، فاننا نعلم عندها أنه في حالة التوازن الحراري بين الترمومتر والجسم أن $\beta_M = \beta_A$. تحدد لنا أيضا هذه العلاقة خاصية اساسية هامة للجسم A ، اذ أن ميزان الحرارة يقيس لنا كما تبين المعادلة المذكوره أعلاه تغير كثافة الحالات بالنسبة للجملة مع الطاقة.

نتبين من ذلك مدى أهمية ادخال هذا الوسيط في علاقات التوزيع لمختلف الاحصاءات المدروسه حتى الان .

4.5 ـ التفسير الاحصائي لكمية الحرارة والعمل لمجموعة جسيمات

ليكن لدينا مجموعة من N جسيم محتواة في حجم ثابت وموزعة على سويات طاقية ε_i منطبقة g_i مرة وتخضع لاحصاء ماكسويل ـ بولتزمان وجدنا أن الطاقة الداخليه لهذه الجملة معطاة وفق العلاقة (4.8) أي :

$$U = -N \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \operatorname{Ln} Z \right)_V$$

ان تغيير طاقة جملة كهذه لا نتبادل مع الوسط الخارجي سوى طاقة ميكانيكية بشكل عمل τ وطاقة حرارية Q يعطى استنادا الى المبدأ الاول في الترموديناميك على الشكل :

$$\Delta U = \tau + Q$$

او

$$dU = d\tau + dQ \qquad (4.13)$$

حيث نرمز بـ τ و Q للقيم المطلقة للعمل ودرجة الحرارة على الترتيب المتبادلة مع الوسط الخارجي مهما كان اتجاه هذا التبادل.

وقد وجدنا أن الطاقة الداخلية لجملة كهذه تعطى بالعلاقة (فقره 3.7) :

$$U = \sum_i N_i \varepsilon_i \tag{4.14}$$

والتي بمفاضلتها تأخذ الشكل :

$$dU = \sum_i N_i \, d\varepsilon_i + \sum_i \varepsilon_i dN_i \tag{4.15}$$

أي أن dU تمثل مجموع حدين يرتبط الحد الاول $\sum_i N_i \, d\varepsilon_i$ بتغير في قيمة الطاقة للسويات الطاقية ، في حين يتعلق الحد الثاني $\sum_i \varepsilon_i dN_i$ بتوزيع الجسيمات على سويات الطاقة المختلفة.

ولكن دراسة حركة جسيمة بمساعدة قوانين الميكانيك الكلاسيكي تقتضي وفق مبادىء هذا الميكانيك أن يكون العمل مساويا تغير طاقة الجسيمة أي $d\tau = d\varepsilon_i$ الا أن المصاعب تظهر عند حساب العمل الوسطي المتبادل مع الوسط الخارجي " لمجموعة " موءلفة من N جسيمة. ان قيمته $d\tau$ لا تكون مساوية $\sum_i N_i d\varepsilon_i$ الا اذا افترضنا ان العمل العنصري $d\varepsilon_i$ للجسيمة ذات الطاقة ε_i لا يوءثر في توزيع الجسيمات، او بقول آخر سيكون لكل من الجسيمات N_i الطاقة $\varepsilon_i + d\varepsilon_i$. ان تحقق هذا الشرط يوافق حسب (4.13) تحولا كظوما. فاذا أردنا من جهة ثانية مقارنة هذا العمل الوسطي بالعمل الماكروسكوبي كما نُعرفه عادة ، فيجب ان نفترض أن التحول شبه سكوني (أو عكوس بالمفهوم الترموديناميكي) شرط لازم كي نتمكن من مطابقة متحولات الجملة مع المتحولات الخارجية عن الجملة (كقولنا ضغط الجملة هو ضغط

جدران هذه الجملة عليها) • وبالتالي فالعبارة $d\tau = \sum_i N_i \; d\varepsilon_i$
لا تكون صحيحه الااذا اكدنا على أن العمل $d\tau$ متبادل خلال تحـــول
شبه سكوني وكظوم • اذا ضمن الشروط المذكورة آنفا نستطيع ان نكتب
أن :

$$d\tau = \sum_i N_i \, d\varepsilon_i \tag{4.16}$$

نستنتج اذا أن العمـــل $d\tau$ الذي يمكننا حسابه بدءا مــــن
قوانين الميكانيك الكلاسيكي لعدد من الجسيمات قدره N لايشكـــل
الطاقة الكلية لهذه الجملة ، فهو ان كان كذلك من أجل جسيمة واحدة
($d\tau = d\varepsilon_i$) الا أن الامر يختلف حين تكون الجسيمات مجتمعة • واستنادا
الى العلاقة (4.15) يمكننا أن نكتب عندها ان :

$$dU = d\tau + \sum_i \varepsilon_i \; dN_i = d\tau + dQ$$

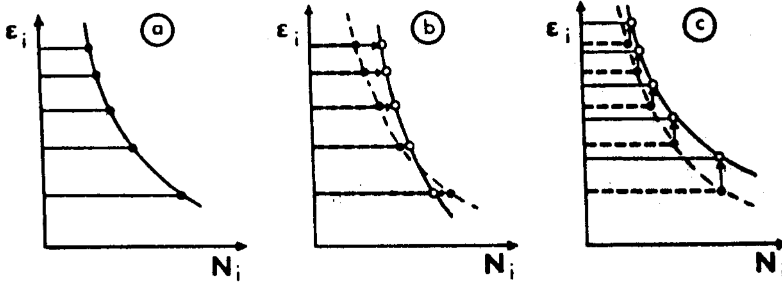
وذلك بتطبيق المعادلة (4.13) ومنه نجد أن :

$$dQ = \sum_i \varepsilon_i \, dN_i \tag{4.17}$$

فكمية الحرارة Q والتي ليس لها معنى فيزيائي من أجـــل
جسيم تصبح كمية فيزيائية لجملة ماكروسكوبية اذ تحتوي على عــــدد
كبير من الجسيمات (أو عدد كبير من درجات الحريــة) فهي تمثـــل
اعادة توزيع الجسيمات في مختلف سويات الطاقة ، او بقول آخر تعـــدل
من اشغالها •

ان العلاقتين (4.16) و (4.17) للعمل $d\tau$ وكمية الحرارة dQ
تبين أن لكل منهما طبيعة تختلف بصورة كبيرة احداها الاخرى في حين
أن المبدأ الاول في الترموديناميك بعلاقته التفاضلية (4.13) لايميز
بينهما اطلاقا وان كان هذا التمييز يظهر بشكل كيفي في المبدأ الثاني•

الشكل(4.1) يوضح هذا الاختلاف على الصعيد الميكروسكوبي .



الشكل رقم(4.1)

الحالة البدائية : سويات الطاقة ومنحنيات متقطعة ـ الانشغال•

الحالة النهائية : سويات الطاقة ومنحنيات مستمرة ـ الانشغال ٥

(a) توزيع عند حالة التوازن في جملة طاقتها الداخلية U .

(b) تحول عكوس تحت حجم ثابت : طاقات مختلف سويات الطاقة تبقى ثابتة : $d\tau = 0$ و $dU = dQ = \sum_i \varepsilon_i dN_i$

زيادة الطاقة الداخلية للجملة يأتي من انزياح جسيمات سويات الطاقة الاخفض نحو سويات الطاقة الاعلى .

(c) لنعتبر تحولا كظوما عكوسا : $dU = d\tau = \sum_i N_i \, d\, \varepsilon_i$

زيادة الطاقة الداخلية للجملة تأتي من انزياح سويات الطاقة وليس من اعادة توزيع الجسيمات على سويات الطاقة .

4.6 ـ حساب التوابع الترموديناميكية بتطبيق احصاء ماكسويل بولتزمان :

ان التوابع الترموديناميكية المعتادة ـ توابع الحالة ـ في الترموديناميك التقليدي قابلة للحساب بدءاً من تابع مجموع الحالات Z كما سنبين فيما يلي . وبالتالي يمكننا أن نستنتج أنكل المقادير الترموديناميكية التي تعرف الذرات والجزيئات تتحدد بدءاً من تركيبها الداخلي . الا أنه يجب ملاحظة ما يلي : ان قيم

و C_{dis} و C_{indis} والمعرفة بالعلاقتين (3.15)و (3.16) وذلك عند تطبيق احصاء ماكسويل ـ بولتزمان تؤدي عند تعويضها في علاقة مبدأ بولتزمان $S = KLnW$ الى ما يلي :

$$S_{dis} - S_{indis} = K\,Ln\,\frac{W_{dis}}{W_{indis}} = K\,LnN! \overset{\sim}{=} NK(LnN - 1) \qquad (4.18)$$

يتضح من ذلك أنه فيما يخص الانتروبية والكميات التي تنتج عنها كالطاقة الحرة F والانتالبيه الحرة G فان التمييز بين حالتي الجسيمات المتمايزة (dis) وغير المتمايزة (indis) سيكون اساسيا في حساباتنا .

كذلك بتعويض قيمة β المحسوبة بالعلاقة (4.12) في قانون ماكسويل ـ بولتزمان وفق الشكل (4.3) يعطينا :

$$N_i = \frac{N}{Z}\, g_i e^{-\varepsilon_i/KT} \qquad (4.19)$$

حيث

$$Z = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/KT} \qquad (4.20)$$

وذلك بتعويض β في العلاقة (4.4) .

4.6.A ـ التوابع الناتجة عن المبدأ الاول في الترموديناميك :

الطاقة الداخلية U:

$$U = \sum_i N_i\, \varepsilon_i$$

ويكون لدينا بعد الاخذ بعين الاعتبار المعادلة (4.19) :

$$U = \frac{N}{Z} \sum_i g_i \varepsilon_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{KT}\right)$$

وبملاحظة ان :

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right) = \frac{1}{KT^2} \sum_i g_i \varepsilon_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{KT}\right) = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V$$

نجد أن :

$$U = + NKT^2 \left(\frac{\partial LnZ}{\partial T}\right)_V \tag{4.21}$$

او مباشرة من العلاقة (4.8) بعد تعويض β بقيمتها من العلاقة (4.12) .

<u>العمل τ :</u>

$$d\tau = \sum_i N_i \, d\varepsilon_i = \frac{N}{Z} \sum_i g_i \, e^{-\beta \varepsilon_i} \, d\varepsilon_i$$

$$= -\frac{1}{\beta} \frac{N}{Z} (dZ)_\beta = -\frac{N}{\beta} (d\,LnZ)_\beta \tag{4.22}$$

$$d\tau = -NKT \sum_i \left(\frac{\partial LnZ}{\partial \varepsilon_i}\right)_T d\varepsilon_i \tag{4.23}$$

<u>كمية الحرارة Q :</u>

$$dQ = dU - d\tau$$

ويكون استنادا للعلاقتين (4.21)و(4.23):

$$dQ = NKT[2(\frac{\partial LnZ}{\partial T})_V dT + T(\frac{\partial^2 LnZ}{\partial T^2})_V dT + \sum_i (\frac{\partial LnZ}{\partial \varepsilon_i})_T d\varepsilon_i]$$

وبالاخذ بعين الاعتبار ان $Z = f(\beta, \varepsilon_i)$ وبالتالي يمكن أن نكتب :

$$dLnZ = \sum_i (\frac{\partial LnZ}{\partial \varepsilon_i})_T d\varepsilon_i + (\frac{\partial LnZ}{\partial T})_V dT$$

نحصل على :

$$dQ = NKT[dLnZ + (\frac{\partial LnZ}{\partial T})_V dT + T(\frac{\partial^2 LnZ}{\partial T^2})_V dT]$$

$$dQ = NKT [dLnZ + d (T (\frac{\partial Ln Z}{\partial T})_V)]$$

$$dQ = NKT\ d[T(\frac{\partial LnZ}{\partial T})_V + LnZ] \qquad (4.24)$$

ونستنتج مباشرة من هذه العلاقة ان $dS = \frac{dQ}{T}$ تفاضل كلي تام

الضغط P:

لدينا $d\tau = -PdV$ ومنه نجد بالاستفاده من (4,23) آن :

$$P = NKT (\frac{\partial LnZ}{\partial V})_T \qquad (4.25)$$

معادلة الحالة لمجموعة جسيمات مهملة التأثير المتبادل :

وجدنا ان تابع التحاص (حسب المعادلة 4.7) هو تابع لـ β

ولـ V . ولكن من بين الطاقات المختلفة للحركات التي يمكن أن تقوم بها الجسيمات،تتعلق الطاقة الانسحابية فقط بالحجم الذي تشغله هذه الجسيمات . وبالتالي يمكن أن نعبر عن تابع التحاص بالشكل :

$$Z = V\psi(\beta)$$

حيث $\psi(\beta)$ يمثل تابعا لدرجة الحرارة، وينتج عن ذلك أن :

$$\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{V}$$

وبتعويض هذه العلاقة في علاقة الضغط (4,25) نجد أن :

$PV = NKT$ أي نحصل على قانون الغازات المثالية (الكاملة).

الانتالبية H :

$$H = U + PV = U + NKT = NKT\left[T\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V + 1\right]$$

لنعبر عن H بدلالة $\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_P$

$$\ln Z = \ln V + \ln \psi(T) = \ln\frac{NKT}{P} + \ln \psi(T)$$

$$\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_P = \frac{d \ln\psi(T)}{dT} + \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V + \frac{1}{T}$$

$$H = NKT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_P \qquad (4.26)$$

4.6.B ـ التوابع الناتجة عن المبدأ الثاني في الترمودیناميك :

الانتروبية S :

أ) جسيمات غير متمايزة :

$$S_{indis} = K\,Ln\,w_{indis} = K[\sum_i N_i\,Ln\frac{g_i}{N_i} + N]$$

وبتعويض (4.20) نجد :

$$S_{indis} = K[\sum_i N_i(Ln\frac{Z}{N} + \frac{\varepsilon_i}{KT}) + N] = \frac{U}{T} + NK(Ln\frac{Z}{N} + 1)$$

$$S_{indis} = NK[T(\frac{\partial LnZ}{\partial T})_V + Ln\frac{Z}{N} + 1] \qquad (4.27)$$

ب) جسيمات متمايزة :

ينتج بعد الاخذ بعين الاعتبار (4.18) أن :

$$S_{dis} = NK[T(\frac{\partial LnZ}{\partial T})_V + Ln\,Z] \qquad (4.28)$$

الطاقة الحرة F:

أ) جسيمات غير متمايزة :

$$F = U - TS$$

$$F_{indis} = -NKT(Ln\frac{Z}{N} + 1) \qquad (4.29)$$

ب) جسيمات متمايزة :

$$F_{dis} = -NKT\,Ln\,Z \qquad (4.30)$$

الانتالبية الحرة G :

أ) جسيمات غير متمايزة :

$$G = F + PV = F + NKT$$

$$G_{indis} = -NKT \; Ln \frac{Z}{N} \qquad (4.31)$$

ب) جسيمات متمايـــزة :

$$G_{dis} = -NKT \; (LnZ - 1) \qquad (4.32)$$

والجدول رقم (4.1) يبين مختلف قيم التوابع الترموديناميكية بتطبيق احصاء ماكسويل ـ بولتزمان .

4.7 ـ حساب التوابع الترموديناميكية بتطبيق الاحصاءات الكوانتيه

4.7.A ـ الاحتمال الترموديناميكي :

لدينا العلاقة (3.8) أي :

$$L nC = \sum_i [N_i Ln(\frac{g_i}{N_i} - \delta) - \delta g_i \; Ln(1 - \delta \frac{N_i}{g_i})$$

وتابع التوزع (3.9) أي :

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} + \delta}$$

والذي نحصل عليه بجعل C أعظميا . ولكن لما كان الاحتمــال الترموديناميكي يمثل القيمة الاعظمية لـ C (انظر فقرة 3.7)، يكون مع تعويض (3.9) في (3.8) .

$$LnW = \sum_i [N_i \; Ln \; e^{(\alpha + \varepsilon_i/KT)} - \delta \; g_i Ln \; (1 - \frac{\delta}{e^{\alpha + \varepsilon_i/KT} + \delta})]$$

الجسيمة	$\frac{U}{NK}$	$\frac{P}{NK}$	$\frac{H}{NK}$	$\frac{S}{NK}$	$\frac{F}{NK}$	$\frac{G}{NK}$
غير متمايزة	$T^2\left(\frac{\partial LnZ}{\partial T}\right)_V$	$T\left(\frac{\partial LnZ}{\partial V}\right)_T$	$T^2\left(\frac{\partial LnZ}{\partial T}\right)_P$	$T\left(\frac{\partial LnZ}{\partial T}\right)_V + Ln\frac{Z}{N} + 1$	$-T\left(Ln\frac{Z}{N}+1\right)$	$-T\,Ln\frac{Z}{N}$
متمايزة	$T^2\left(\frac{\partial LnZ}{\partial T}\right)_V$	$T\left(\frac{\partial LnZ}{\partial V}\right)_T$	$T^2\left(\frac{\partial LnZ}{\partial T}\right)_P$	$T\left(\frac{\partial LnZ}{\partial T}\right)_V + Ln\,Z$	$-T\,LnZ$	$-T(LnZ-1)$

الجدول رقم (4.1)

$$\mathrm{Ln}W = N\alpha + \frac{U}{KT} + \delta \sum_i g_i \,\mathrm{Ln}(1+\delta e^{-\alpha-\varepsilon_i/KT})$$

$$\mathrm{Ln}W = \frac{U}{KT} + \Lambda$$

حيث رمزنا بالرمز Λ (لمبدا باللغة الاغريقية) للمقدار :

$$\Lambda = N\alpha + \delta \sum_i g_i \,\mathrm{Ln}(1+\delta e^{-\alpha-\varepsilon_i/KT}) \qquad (4.33)$$

في "تقريب الاحصاءات الكوانتيه" أو احصاء ماكسويل ـ بولتزمان تأخذ هذه العلاقات الشكل :

$$\mathrm{Ln}C = \sum_i \left[N_i \mathrm{Ln}\frac{g_i}{N_i} - \delta g_i\left(-\delta\frac{N_i}{g_i}\right)\right] = \sum N_i \mathrm{Ln}\frac{g_i}{N_i} + N$$

لان

$$\mathrm{Ln}\left(1-\delta\frac{N_i}{g_i}\right) \cong -\delta\frac{N_i}{g_i} \quad , \quad \delta^2 = 1$$

وذلك عندما تكون النسبة $\frac{N_i}{g_i}$ صغيرة بقدر كاف . ومنه :

$$\mathrm{Ln}W = N\alpha + \frac{U}{KT} + N = \frac{U}{KT} + N(\alpha+1)$$

وفي هذه الحالة الخاصة يكون $\Lambda = N(\alpha+1)$

4.7.B ـ التوابع الترموديناميكية :

حسبنا في الفقرة 4.6 قيم التوابع الترموديناميكية في "تقريب الاحصاءات الكوانتيه " بدلالة تابع مجموع الحالات (التحاص z)

ولما كان :

$$\Lambda = N(\alpha+1) = N(\ln\frac{Z}{N} + 1)$$

فانه من السهل الحصول على التوابع الترموديناميكية في الاحصاءات الكوانتيه بدءاً من القيم السابقة المحمولة في الجدول (4.1). نجد مثلا :

$$U = KT^2(\frac{\partial\Lambda}{\partial T})_V$$

$$F = -KT\Lambda$$

$$S = \frac{U}{KT} + K\Lambda$$

أو :

$$S = K(\Lambda + T(\frac{\partial\Lambda}{\partial T})_V)$$

$$G = -KT(\Lambda - N)$$

مع الاخذ بعين الاعتبار تعريف تابع مجموع الحالات Z وفق العلاقة (4.20) وهذه العلاقات تبقى صحيحة دوما في الاحصاءات الكوانتيه شريطة أن نعطي التابع Λ القيمة المعرفة في العلاقة (4.33) حيث تأخذ القيمة $\delta = +1$ في احصاء فيرمي ـ ديراك والقيمة $\delta = -1$ في احصاء بوزه ـ آينشتاين .

* *

*

الفصل الخامس

مجموع الحالات (تابع التحاص)

5.1 ـ تعاريف :

يظهر في مختلف علاقات المقادير الترموديناميكية تابع مجموع الحالات (تابع التحاص) :

$$Z = \sum_i g_i \, e^{-\varepsilon_i/KT} \qquad (5.1)$$

يلعب اذا هذا التابع دورا اساسيا وكان قد أطلق عليه بلانك اسم تابع مجموع الحالات Zustandsum وسماه فاولر فيما بعد تابع التجزئة (أو التحاص) . وتابع التحاص هذا مقدار لا أبعاد له . ويمكننا أن نعرف توابع تحاص خاصة بكل نوع من أنواع الحركات فاذا قبلنا أن الحركات المختلفة مستقلة عن بعضها بمعنى أنه ليس هناك من تأثير بين مختلف أنواع هذه الحركات ، فانه يمكن أن نعبر عن طاقة جسيم بالشكل :

$$\varepsilon = \varepsilon_t + \varepsilon_r + \varepsilon_v + \varepsilon_e + \varepsilon_N + \ldots\ldots \qquad (5.2)$$

حيث يرمز الدليل :

t للحركة الانسحابية .

r للحركة الدورانية .

v للحركة الاهتزازية.

e للحركة الالكترونية.

N للحركة النووية.

ويعطى انطباق هذه الطاقة عندها على الشكل :

$$g = g_t \cdot g_r \cdot g_v \cdot g_e \cdot g_N \cdots\cdots \quad (5.3)$$

وبالتالي يكون :

$$Z = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/KT} = \sum_i g_{it} g_{ir} g_{iv} g_{ie} g_{iN} e^{\left(\frac{-\varepsilon_{it} - \varepsilon_{ir} - \varepsilon_{iv} - \varepsilon_{ie} - \varepsilon_{iN}}{KT}\right)}$$

(5.4)

أي أن المجموع يجب أن يتم بأخذ كل التراكيب الممكنة لسويات الانسحاب والدوران والاهتزاز والالكترونية والنووية. ومنه :

$$Z = Z_t \cdot Z_r \cdot Z_v \cdot Z_e \cdot Z_N \quad (5.5)$$

وذلك بفرض :

$$Z_t = \sum_i g_{i_t} e^{-\frac{\varepsilon_t}{KT}}$$

$$Z_r = \sum_i g_{i_r} e^{-\frac{\varepsilon_r}{Kt}} \quad (5.6)$$

....

....

وتضم عادة معا كل الحركات ما عدا الانسحابية منها تحت اسم حركات داخلية ونكتب :

$$Z = Z_t \cdot Z_{in} \quad (5.7)$$

حيث

$$Z_{in} = Z_r \cdot Z_v \cdot Z_e \cdot Z_N \quad (5.8)$$

5.2 ـ حساب مجموع الحالات :

يتم حساب مجموع الحالات بأن نفترض اصطلاحا كمبدأ للطاقة ($\varepsilon=0$) الحالة الاساسية للجسيمة. ويجب اذا أردنا حساب ثوابت التوازن تذكر هذه الفرضية اذ يجب عندها ان نحدد بدقة قيمة طاقة الحالة الاساسية هذه .

لنحسب اذا من أجل الحركات الاكثر شيوعا قيمة التابع :

$$Z = \sum_i g_i \, e^{-\varepsilon_i /KT} \tag{5.9}$$

حيث نقوم باجراء هذا الحساب من أجل جسيمة واحدة. معنى ذلك أن نعرف ما هو مجموع الحالات التي يمكن أن تأخذها هذه الجسيمة والتي يمكن بدورها أن توجد في حالات طاقية : ε_o , $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots, \varepsilon_k$ لكل منها الانطباق $g_o, g_1, g_2, \ldots, g_k$.

يجب الا ننسى اذا أن Z يميز حركة "جسيمة واحدة" .

5.3 ـ مجموع الحالات للحركة الانسحابية Z_t :

تعطى طاقة الحركة الانسحابية بالعلاقة (2.4) أي :

$$\varepsilon_t = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \frac{h^2}{8m V^{2/3}}$$

وبالتالي يكون :

$$Z_t = \sum_{\text{حالات}} g_t \exp\left[- \frac{h^2}{8m V^{2/3} KT} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \right]$$

ومنه *:

$$Z_t = \sum_{n_x=0}^{n_x=\infty} \exp(-\frac{n_x^2 \Theta_t}{T}) \sum_{n_y=0}^{n_y=\infty} \exp(-\frac{n_y^2 \Theta_t}{T}) \sum_{n_z=0}^{n_z=\infty} \exp(-\frac{n_z^2 \Theta_t}{T})$$

وذلك بفرض أن :

$$\Theta_t = \frac{h^2}{8mKV^{2/3}} \qquad (5.11)$$

أبعاد هذا المقدار Θ_t هو من أبعاد درجة الحرارة وتسمى درجة الحرارة المميزة للحركة الانسحابية. ولما كان المقدار Θ_t هو مقدار صغير جدا فانه يمكن حساب المجموع في العلاقات السابقة بواسطة التكاملات التالية :

$$Z_t = \int_0^\infty \exp(-\frac{n_x^2\Theta_t}{T}) dn_x \int_0^\infty \exp(-\frac{n_y^2\Theta_t}{T}) dn_y \int_0^\infty \exp(-\frac{n_z^2\Theta_t}{T}) dn_z$$

(5.12)

في الواقع ان قيمة Θ_t للجزيئات هي اصغر بكثير من قيمة درجة الحرارة T للغاز المدروس. وهي تساوي القيمة $\Theta_t = 10^{-2}K$ من أجل جزيئة هيدروجين تشغل حجما بشكل مكعب طول حرفه $100°A$ تقريبا أما درجة الحرارة المميزة للحركة الانسحابية لجزيئة من غاز في الشروط العادية فهي من مرتبة $10^{-16}K$.

بالاستفاده من التكامل :

$$\int_0^\infty e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}} \qquad (5.13)$$

نجد أخيرا

* أخذ المجموع بالنسبة لكل القيم الصحيحة (n_x, n_y, n_z) يوافق أخذ كل الحالات وهذا يعني الاخذ بعين الاعتبار ضمنا g، ولهذا السبب لا تظهر g في العلاقات اللاحقة لتابع التحاص Z_t .

$$Z_t = [\frac{T}{4}\frac{\pi}{\theta_t}]^{3/2} = \frac{V}{h^3}(2\pi mKT)^{3/2} \qquad (5.14)$$

ويمكن التعبير عن تابع التحاص هذا بدلالة β نجد :

$$Z_t = \frac{V}{h^3}(\frac{2\pi m}{\beta})^{3/2} \qquad (5.15)$$

5.4 ـ مجموع الحالات النووية Z_N :

تتألف النواة بالاساس من نيوترونات وبروتونات ، وهي جسيمات أولية ذات سبين $\frac{1}{2}$ أي أنها فرميونات ، وبالتالي يكون لها سبين محصل قد يكون عددا صحيحا اذا كان للذرات عدد كتلة زوجي ونصف عدد صحيح اذا كان للذرات عدد كتلة فردي .

ان سوية الطاقة الاولى المثاره للنواة تكون بعيدة جدا عن الحالة الاساسية التي تكون عمليا غير مشغولة على الاطلاق . فاذا كان i هو العدد الكوانتي لسبين النواة فان عدد الحالات الكوانتيه في الحالة الاساسية يساوي $g_o = 2i+1$ ويكون بالتالي مجموع الحالات (تابع التحاص) النووي Z_N من أجل ذرة معزولة ذات سبين نووي i ثابتا ويساوي :

$$Z_N = 2i+1 \qquad (5.16)$$

حيث لا يظهر الحد الاسي الا عند درجات الحرارة التي تصل النواة اليها أثناء الانفجارات النووية .

أما تابع مجموع الحالات Z_N لجزيئة ما تتألف من عدة ذرات ذات سبين نووي ......,i,i',i" فيساوي :

$$Z_N = g_o \cdot g'_o \cdot g''_o \cdots\cdots = (2i+1)(2i'+1)(2i''+1)+\cdots\cdots \quad (5.17)$$

لكون النوى في حالاتها الاساسية فان تابع مجموع الحالات النووي يختزل أثناء حساب ثوابت التوازن الكيميائية أو أثناء حساب السعات الحرارية. في الواقع ،ان السعات الحرارية تمثل المشتق بالنسبة لدرجة الحرارة لتابع الطاقة أو الانتالبيه ، ولكن مجموع الحالات النووي يبقى ثابتا عند درجات الحرارة العادية. وهو إذ يضيف حدا اضافيا في حساب الانتروبية والانتالبية الحرة الا انه يختفي تماما في حساب تغيرات هذه المقادير خلال تفاعل كيميائي .

اذا من الملائم ان لا نأخذ بعين الاعتبار قيم تابع مجموع الحالات النووي في حساب مجموع الحالات الكلي أثناء دراسة التفاعلات الكيميائية.

ونذكر هنا بعض النتائج الاساسية من الميكانيك الكوانتي ضمن الجدول (5.1) التي تهمنا في الفقرات التالية :

نوع الجسيمات	تابع الموجه للسبين	الجزيئات	عدد التوابع الموجية للسبين	تابع الموجة للحركة الدورانية
فرميونات	غير متناظر	ذات سبين متعاكس para	i(2i +1)	متناظر، J زوجي
	متناظر	ذات سبين متواز ortho	(i+1)(2i+1)	غيرمتناظر، J فردي
بوزونات	غير متناظر	ذات سبين متعاكس para	i(2i+1)	غيرمتناظر، J فردي
	متناظر	ذات سبين متواز ortho	(i+1)(2i+1)	متناظر، J زوجي

الجدول رقم (5.1)

5.5 ـ مجموع الحالات للحركة الدورانية Z_r

5.5.A ـ حالة جزيئة ثنائية الذرة

تعطى الطاقة الدورانية لجزيئة ثنائية الذرة بالعلاقـــــة (2.7) أي :

$$\varepsilon_r = J(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2 I} = J(J+1)K\,\Theta_r$$

وانطباق السوية الدورانية بالعلاقة (2.8) أي :

$$g_r = 2J + 1$$

حيث

$$\Theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 IK} \qquad (5.18)$$

تمثل درجة الحرارة المميزة للحركة الدورانية.

يأخذ عندها تابع التحاص Z_r للحركة الدورانية الشكل التالي:

$$z_r = \sum_i g_r\, e^{-\varepsilon_r/KT} \qquad (5.19)$$

$$Z_r = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1)\, e^{-J(J+1)e^{-J(J+1)\Theta_r/T}} \qquad (5.20)$$

ان حساب تابع التحاص للحركة الدورانية يتعلق بخواص التناظر للتابع الموجي وبطبيعة الجزيئة المدروسة ذلك انه لا يمكن فصـــــل تابع التحاص للحركة الدورانية عن التابع الخاص بالنواة Z_N والمتعلق بالسبين النووي للذرة.

أولا : يتعين مجموع الحالات للحركة الدورانية لجزيئة موءلفة من ذرتين مختلفتين لهما سبين نووي i و i' بالعلاقة:

$$Z_N Z_r = (2i+1)(2i'+1)\sum_{J=0,1,2,...} (2J+1)\, e^{-J(J+1)\Theta_r/T} \qquad (5.21)$$

أما من أجل جزيئة موءلفة من ذرتين متماثلتين لكل منهما سبين نووي فيجب ان نأخذ بعين الاعتبار النوعين : جزيئات نوياتها متوازية السبين (ortho) أو جزيئات نوياتها متعاكسة السبين (para) :

أ- اذا كان للذرات عدد زوجي (i عدد صحيح) وهي حالة البوزونات يكون تابع التحاص من أجل الجزيئات متوازية السبين(أورتو)

$$Z_N Z_r = (2i+1)(i+1)\sum_{J=0,2,4,..} (2J+1)e^{-J(J+1)\Theta_r/T} \qquad (5.22)$$

الجزيئات متعاكسة السبين (بارا) :

$$Z_N Z_{\varepsilon_o r} = i(2i+1) \sum_{J=1,3,5,.} (2J+1)e^{-J(J+1)\Theta_r/T} \qquad (5.23)$$

والكتابة $Z_{\varepsilon_o r}$ للتأكيد على أن الحالة الاساسية J=1 لها طاقة ε_o غير معدومة ذلك أن تابع التحاص المعطى بالعلاقة (5.23) لا يخضع الى الاصطلاح الذي اعتمدناه في الفقرة (5.2)، ينتج عن ذلك العلاقة التالية :

$$Z_{\varepsilon_o r J=1,3,5,...} = Z_{rJ=1,3,5,..}\; e^{-(2\Theta_r/T)} \qquad (5.24)$$

ثانيا: اذاكان للذرات عدد كتلة فردي ($i=1/2, 3/2.5/2, \dots\dots\dots$)
وهي حالة الفيرميونات يكون تابع التحاص من أجل :

الجزيئات متوازية السبين(أورتو) :

$$Z_N Z_{\varepsilon_o} \overline{\overline{r}} (2i+1(i+1) \sum_{J=1,3,5,..} (2J+1) e^{-J(J+1)\Theta_r/T} \quad (5.25)$$

الجزيئات متعاكسة السبين (بارا):

$$Z_N Z_r = i(2i+1) \sum_{J=0,2,4,..} (2J+1) e^{-J(J+1)\Theta_r/T} \quad (5.26)$$

يجب اذا أن نعتبر كل مجموعة من جزيئات موءلفة من ذرتين متماثلتين كمزيج من جزيئات متوازية السبين (أورتو) وجزيئات متعاكسة السبين(بارا).

ثالثا : عند درجات حرارة منخفضة يمكن أن يأخذ المقدار $\frac{\Theta_r}{T}$ قيما كبيرة. عندها يجب أن نحسب كل حد على حده في المجموع .

وعلى العكس عند درجات حرارة مرتفعة يكون المقدار $\frac{\Theta_r}{T}$ صغيرا بشكل كاف بحيث يمكننا ان نأخذ التكامل بدلا من المجموع في العلاقات السابقة.

أ- عندما يمكن ان تأخذ J جميع القيم من الصفر الى اللانهاية تأخذ العلاقة (5.20) القيمة التقريبية التالية :

$$Z_r = \int_0^{\infty} (2J+1)\, e^{-J(J+1)\Theta_r/T}\, dJ \quad (5.27)$$

$$Z_r = \int_0^\infty e^{-J(J+1)\Theta_r/T}\, d\,[J(J+1)]$$

$$Z_r = -\frac{T}{\Theta_r}\left[e^{-J(J+1)\Theta_r/T} \right]_0^\infty = \frac{T}{\Theta_r}$$

$$Z_r = \frac{8\pi^2 IKT}{h^2} \tag{5.28}$$

ب ـ عندما لا يمكن ان تأخذ J الا قيما زوجية او فردية فاننا نستنتج بسهولة أن كلا من المجموعين الواردين في علاقات مجموع الحالات لجزيئة موءلفة من ذرتين متماثلتين ، يتناهى نحو نفس القيمة عندما $J \longrightarrow \infty$ وهذه القيمة التقريبية هي :

$$Z_r = \sum_{J=0,2,4...} (2J+1)\, e^{-J(J+1)\Theta_r/T} \cong$$

$$\cong \sum_{J=1,3,5..} (2J+1) e^{-J(J+1)\Theta_r/T} \cong \frac{T}{2\Theta_r} \tag{5.29}$$

ان تناظر جزيئة (بعد نصف دورة حول نفسها تعود مطابقة لنفسها) يعدل من مجموع الحالات الذي يقسم عندها على عدد يسمى عدد التناظر σ ($\sigma = 2$) • ان ادخال عدد التناظر هذا ليس ضروريا الا عندما نجري حساب مجموع الحالات بوساطة تكامل ، أيعندما $T >> \Theta_r$ ، وفي الحالات الاخرى يحسب المجموع باستخدام القيم

الصحيحة لـ J .

5.5.B ـ حالة جزيئة متعددة الذرات :

عندما يكون للجزيئة عدة محاور دوران فانه يجب أن نعـــرف ثلاثة عزوم عطالة رئيسية ولتكن I_A, I_B, I_C. ويبرهن عندما $\Theta_r \ll T$ (ونكتفي هنا باعطاء النتيجة) ان :

$$Z_r = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma h^3} (I_A \cdot I_B \cdot I_C)^{1/2} (8\pi^2 KT)^{3/2} \qquad (5.30)$$

$$Z_r = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \frac{T^{3/2}}{(\Theta_A \cdot \Theta_B \cdot \Theta_C)^{1/2}} \qquad (5.31)$$

حيث

$$\Theta_A = \frac{h^2}{8\pi^2 I_A K} \qquad 95.32)$$

$$\Theta_B = \frac{h^2}{8\pi^2 I_B K} \qquad (5.33)$$

$$\Theta_C = \frac{h^2}{8\pi^2 I_C K} \qquad (5.34)$$

وذلك بعد الاخذ بعين الاعتبار تناظر الجزيئة باستخدام عـــدد التناظر σ .

في الحالة التي يكون فيها عزما عطالة متساويان $I_A = I_B$ يكون :

$$Z_r = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma h^3} I_A \cdot I_C^{1/2} (8 \pi^2 KT)^{3/2} \qquad (5.35)$$

$$Z_r = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \frac{T^{3/2}}{\Theta_A \cdot \Theta_C^{1/2}} \qquad (5.36)$$

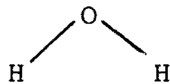
واذا كان للجزيئة مجسم عطالة كروي يكون :

$$\left.\begin{array}{l} \Theta_A = \Theta_B = \Theta_C = \Theta \\ I_A = I_B = I_C = I \end{array}\right\} \qquad (5.37)$$

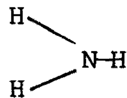
$$Z_r = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma h^3} (I . 8 \pi^2 KT)^{3/2} \qquad (5.38)$$

$$Z_r = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^{3/2} \qquad (5.39)$$

حيث يعتمد عدد التناظر الوارد في علاقات هذه الفقرة على شكل الجزيئة فمثلا في حالة :



$\sigma = 2$ (محور ثنائي واحد)



$\sigma = 3$ (محور ثلاثي واحد)



$\sigma = 12$ (ستة محاور ثنائية)

5.6 ـ مجموع الحالات الاهتزازية Z_V :

تعطى طاقة الهزاز التوافقي بالعلاقة (2.10) أي :

$$\varepsilon_V = (V + 1/2)\, h\nu \tag{5.50}$$

وحيث يوجد حالة كوانتيه واحدة من أجل كل سوية طاقة $g_V = 1$ ،
من ناحية ثانية كنا قد افترضنا (فقرة 5.2) أن لسوية الطاقة الاساسية طاقة معدومة ($\varepsilon = 0$) ومنه يكون :

$$Z_V = \sum_V e^{-\frac{Vh\nu_V}{KT}} = \sum_V e^{-V\frac{\Theta_V}{T}} \tag{5.51}$$

حيث

$$\frac{h\nu_V}{K} = \Theta_V \tag{5.52}$$

تسمى Θ_V درجة الحرارة المميزة للحركة الاهتزازية. ويكون :

$$Z_V = 1 + e^{-\frac{\Theta_V}{T}} + e^{-\frac{2\Theta_V}{T}} + e^{-\frac{3\Theta_V}{T}} + \ldots\ldots\ldots\ldots$$

وهي سلسلة هندسية لا متناهية حدها الاول يساوي الواحد واساسها $e^{-\Theta_V/T} < 1$ ويكون مجموعها مساويا :

$$Z_V = \frac{1}{1 - e^{-\Theta_V/T}} = (1 - e^{-\frac{\Theta_V}{T}})^{-1} \tag{5.53}$$

ونلاحظ أن هذه العلاقة صالحة مهما كانت قيمة Θ_V اذ اننا لم نشترط في حساب Z_V أية شروط على هذه القيمة.

يوجد عدد من هذه التوابع المعطاة (5.53) بقدر ما يوجد من عدد درجات حرية اهتزازية (انماط اهتزاز) فمن أجل جزيئة موءلفة من N ذرة يكون لدينا 3N-5 درجة حرية اهتزازية اذا كانت الجزيئة خطية و 3N-6 درجة حرية اهتزازية اذا لم تكن الجزيئة خطية.

وبالتالي يكون :

$$Z_V = \prod_i \left(1 - e^{-\frac{\Theta_{vi}}{T}}\right)^{-1} \qquad (5.54)$$

حيث Θ_{vi} درجة الحرارة المميزة الموافقة للاهتزاز i .

عندما $T \gg \Theta_V$ فان :

$$1 - e^{-\Theta_V/T} \longrightarrow \frac{\Theta_V}{T}$$

و

$$Z_V \longrightarrow \frac{T}{\Theta_V} \qquad (5.55)$$

من أجل كل اهتزاز .

ومن أجل أنماط اهتزاز متعددة يكون لدينا :

$$Z_V = \prod_i \frac{T}{\Theta_{vi}} \qquad (5.56)$$

5.7 – مجموع الحالات الالكترونية Z_e :

تعطى طاقة سوية الكترونية بالعلاقة :

$$\varepsilon_e = h\nu \qquad (5.57)$$

حيث تمثل ν تواتر الانتقال بين هذه السوية والحالة الاساسية . ويكون انطباق كل سوية طاقية في حالة ذرة واحدة مساويا :

$$g_e = 2j + 1 \qquad (5.58)$$

حيث j العدد الكوانتي الداخلي .

$$Z_e = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1)\, e^{-\frac{h\nu}{KT}}$$

$$Z_e = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1)\, e^{-\frac{\Theta_e}{T}} \qquad (5.59)$$

وذلك بوضع :

$$\Theta_e = \frac{h\nu}{K} \qquad (5.60)$$

وتسمى درجة الحرارة المميزة الالكترونية .

من أجل الحالة الاساسية يكون $\varepsilon_o = 0$ والانطباق $g_o = (2j_o+1)$

من أجل السوية الاولى المثارة تكون طاقتها $h\nu_1$ والانطباق

$$g_1 = (2j_1+1)$$

من أجل السوية الثانية المثارة تكون طاقتها $h\nu_2$ والانطباق

$$g_2 = (2j_2+1)$$

وهكذا .

وتأخذ العلاقة (5.60) الشكل :

$$Z_e = (2j_o+1) + (2j_1+1)\, e^{-\frac{\Theta_1}{T}} + (2j_2+1)\, e^{-\frac{\Theta_2}{T}} + \ldots.$$

ونلاحظ بسهولة انه اذا كانت $\Theta_e \geqslant 5T$ أن $Z_e = 2j_o + 1$ بتقريب واحد الى نصف بالمئة ، وفي أغلب الاحيان يكون الامر كذلك اذ أن $\frac{\Theta_e}{T}$ تكون مرتفعة بشكل كاف .

5.8 ـ خاصية التجميع والتوابع الترموديناميكية :

استنادا للعلاقة (5.7) يمكننا أن نكتب :

$$\ln Z = \ln Z_t + \ln Z_{in}$$

وتكون التوابع الترموديناميكية هي توابع للوغاريتم مجموع الحالات($\ln Z$) أو أحد مشتقاته كما يتبين من الجدول (4.1) فمن الممكن تقدير تأثير كل من درجات حرية جسيمة تحت شكل مساهمة جمعية ، وهكذا نجد مثلا أن :

$$U = U_t + U_{in}$$

واستنادا للعلاقة (4.21) يمكننا أن نكتب :

$$U_t = N K T^2 \left(\frac{\partial \ln Z_t}{\partial T} \right)_V$$

و

$$U_{in} = N K T^2 \left(\frac{\partial \ln Z_{in}}{\partial T} \right)_V$$

ويكون لدينا

$$H = U + PV = U + NKT = U_t + U_{in} + NKT$$

$$H = H_t + H_{in}$$

ولكن أنماط الحركات الداخلية لا تعتمد على الحجم ،وبالتالي فهي لا تسهم في قيمة الضغط (استنادا للعلاقة (4.25)) أو في قيمة PV ،وهكذا يكون :

$$H_{in} = U_{in}$$

وبالتالي :

$$H_t = U_t + NKT$$

بفرض عدم تمايز الجسيمات يكون استنادا للعلاقة (4.27) :

$$S = S_t + S_{in} = NK \left(\ln \frac{Z_t Z_{in}}{N} + 1 \right) + \frac{U_t}{T} + \frac{U_{in}}{T}$$

فاذا عرفنا انتروبية الحركة الانسحابية بالعلاقة :

$$S_t = NK \left(\ln \frac{Z_t}{N} + 1 \right) + \frac{U_t}{T} = S_{indis}$$

تكون مساهمات الحركات الداخلية في الانتروبية هي :

$$S_{in} = N K \ln Z_{in} + \frac{U_{in}}{T} = S_{dis}$$

حيث ربطنا المعامل ($- \ln N + 1$) NK ، آخذين بعين الاعتبار عدم تمايز الجسيمات (4.18) ، بمساهمة الحركة الانسحابية . وهذا يتفق مع قيم الانتروبية الملاحظة تجريبيا من أجل المواد التي تؤخذ فيها الحركة الانسحابية بالاعتبار دون غيرها .

بنفس الطريقة يكون لدينا بالنسبة للطاقة الحرة :

$$F_t = F_{indis}$$

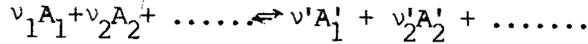
$$F_{in} = F_{dis}$$

وكذلك بالنسبة للانتالبية الحرة :

$$G_t = G_{indis} = F_t + N K T$$

$$G_{in} = F_{in}$$

ليكن لدينا التفاعل :



$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots\ldots \rightleftharpoons \nu' A'_1 + \nu'_2 A'_2 + \ldots\ldots$$

ولتكن $N_1, N_2, \ldots\ldots, N_i \ldots$ و $N'_1, N'_2, \ldots\ldots, N'_i \ldots$ أعداد جزيئات مختلف مكونات المزيج . لتكن K_p ثابته التوازن بالنسبة للضغوط الجزئية .

لدينا :

$$\ln K_p = \ln \frac{\prod_i P'^{\nu'_i}_i}{\prod_i P_i^{\nu_i}} = -\frac{\Delta G^\circ}{KT}$$

حيث ΔG° تغير الانتالبيه الحرة للمكونات الاصلية للتفاعل .

$$\Delta G^\circ = \sum_i \nu'_i \mu_i'^\circ - \sum_i \nu'_i \mu_i^\circ$$

حيث μ_i° الكمون الكيميائي لجزيئة من المركب i عند درجة الحرارة T .

لنعبر عن μ_i° بدلالة Z_i تابع التحاص لجزيئة من المركب i .

من العلاقة (4.31) نستنتج علاقة الانتالبية الحرة لمزيج التاليه :

$$G = -KT\left(\sum_i N_i \ln \frac{Z_i}{V}\frac{KT}{P_i} + \sum_i N'_i \ln \frac{Z'_i}{V}\frac{KT}{P'_i}\right)$$

والتي بمقارنتها مع العلاقة :

$$G = \sum N_i \mu_i + \sum_i N'_i \mu'_i$$

تقودنا الى علاقة الكمون الكيميائي لجزيئة من المركب i التالية :

$$\mu_i = -KT \ln \frac{Z_i}{V} \frac{KT}{P_i}$$

واستنادا الى قيمة الكمون الكيميائي في الترموديناميك الكلاسيكي حيث أنه لدينا :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + K\,T \ln P_i$$

نجد بالتالي أن :

$$\mu_i^\circ = -KT \ln \frac{Z_i}{V} KT$$

ويمكن عندها كتابة قانون الفعل الكتلي action de mass على الشكل :

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{KT}}$$

$$K_p = \frac{\prod_i \left(\frac{Z_i'}{V} KT\right)^{\nu_i'}}{\prod_i \left(\frac{Z_i}{V} KT\right)^{\nu_i}}$$

ولما كان $\frac{Z}{V}$ تابعا فقط لدرجة الحرارة فان K_p هي تابع فقط لدرجة الحرارة .

لتكن K_C الثابته في قانون الفعل الكتلي العائد للتركيز C $\left(c_i = \frac{N_i}{V} \right)$. ولتكن ΔF° تغير الطاقة الحرة للمكونات

الاصلية للتفاعل ، استنادا الى العلاقة :

$$K_P = K_C (KT)^{\Delta\nu}$$

حيث $\Delta\nu = \sum_i \nu'_i - \sum_i \nu_i$ يكون لدينا :

$$K_C = e^{-\frac{\Delta F^{\circ}}{KT}}$$

$$K_C = \frac{\prod_i \left(\frac{Z'_i}{V}\right)^{\nu'_i}}{\prod_i \left(\frac{Z_i}{V}\right)^{\nu_i}}$$

<u>ملاحظة هامة جدا :</u>

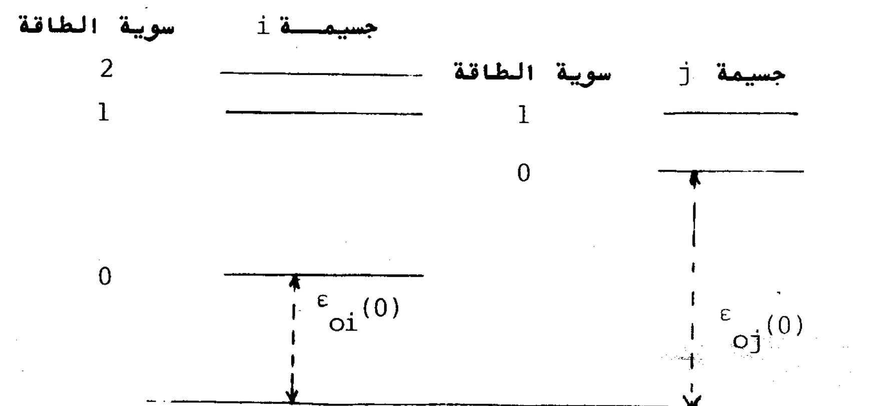
في حساب ثوابت قانون الفعل الكتلي يجب أن ناخذ بعين الاعتبار الملاحظة الهامة التالية : وهي أنه يجب حساب مختلف توابع التحاص اعتبارا من مبدأ مشترك للطاقة بين جميع الجسيمات الداخله في التوازن الكيميائي ، وهكذا فان تابع التحاص Z_i والذي يعبر عنه، باصطلاح أن سوية الطاقة الاساسية للجسيمة i هي مبدأ الطاقة، بالشكل :

$$Z_i = g_{o_i} + g_{1_i} e^{-\frac{\varepsilon_{1i}}{KT}} + g_{2_i} e^{-\frac{\varepsilon_{2i}}{KT}} + \ldots\ldots\ldots$$

يجب الاستعاضه عنه بتابع التحاص Z_{io} الذي يحسب اعتبارا من مبدأ للطاقة مشترك ، فاذا وقعت سوية الطاقة الاساسية لجسيمة i عند الطاقة ε_{oi} بقياسها اعتبارا من المبدأ المشترك(ε_{oi} تمثل طاقة الجسيمة عند OK ولذلك سنرمز لها بالرمز (0) ε_{oi} – أنظر الشكل (4.2)) فان Z_{oi} يعبر عنها بالعلاقة :

$$Z_{o_i} = g_{o_i}\, e^{-\frac{\varepsilon_{oi}(0)}{KT}} + g_1 e^{-\frac{(\varepsilon_{oi}(0)+\varepsilon_{1i})}{KT}} + \ldots\ldots\ldots,$$

$$Z_{o_i} = Z_i\, e^{-\frac{\varepsilon_{oi}(0)}{KT}}$$



الشكل رقم (1 ـ 5)

نحصل عندها على الثوابت :

$$K_P = \frac{\prod_i \left(\frac{Z'_{oi}}{V} KT\right)^{\nu'_i}}{\prod_i \left(\frac{Z_{oi}}{V} KT\right)^{\nu_i}}$$

و

$$K_C = \frac{\prod_i \left(\frac{Z'_{oi}}{V}\right)^{\nu'_i}}{\prod_i \left(\frac{Z_{oi}}{V}\right)^{\nu_i}}$$

ويكون :

$$K_P = \frac{\prod_i \left(\frac{Z'_i \, KT}{V}\right)^{\nu'_i}}{\prod_i \left(\frac{Z_i \, KT}{V}\right)^{\nu_i}} \, e^{-\frac{\Delta H(0)}{KT}}$$

و

$$K_C = \frac{\prod_i \left(\frac{Z'_i}{V}\right)^{\nu'_i}}{\prod_i \left(\frac{Z_i}{V}\right)^{\nu_i}} \, e^{-\frac{\Delta U(0)}{KT}}$$

حيــــث

$$\Delta U(0) = \sum_i \nu'_i \, \varepsilon'_{oi}(0) - \sum_i \nu_i \, \varepsilon_{oi}(0)$$

تمثل تغير الطاقة الداخليه للتفاعل على الصعيد الجزيئــــــي عند الدرجة OK ، وكذلك :

$$\Delta U(0) = \Delta H(0)$$

تغير انتالبية التفاعل على الصعيد الجزيئي عند الدرجة OK .

5.10 ـ توزيع الجسيمات في الحالات الكوانتيه المختلفة :

وجدنا أن تابع التوزيع في احصاء ماكسويل ـ بولتزمـــــــان يعطى بالعلاقة :

$$N_i = \frac{N}{Z} g_i \, e^{-\frac{\varepsilon_i}{KT}}$$

يمكننا اذن بسهولة ايجاد درجة انشغال مختلف سويات الطاقـــة بالعلاقة :

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{KT}}}{Z}$$

وكمثال على ذلك يمكننا اعطاء انشغالات سويات الطاقة الاهتزازية والدورانية .

5.10.A ـ انشغال سويات الطاقة الاهتزازية :

لدينا استنادا للعلاقة (5.53) أن :

$$Z_V = \left(1 - e^{-\frac{\Theta_V}{T}}\right)^{-1}$$

وبالاستفاده من العلاقة (5.51) يكون :

$$\frac{N_i}{N} = e^{-V\frac{\Theta_V}{T}}\left(1 - e^{-\frac{\Theta_V}{T}}\right)$$

لان $g_V = 1$

الجداول (5.2)و(5.3) تعطينا من أجل قيم مختلفة للمقدار $\frac{\Theta_V}{T}$ قيم $e^{-V\frac{\Theta_V}{T}}$ وكذلك النسبة $\frac{N_i}{N}$ في كل سويات طاقة اهتزازية وكذلك Z_V .

توزيع الجزيئات بين مختلف الحالات الكوانتيه الاهتزازيـــة

قيم $e^{-v\frac{\Theta_V}{T}}$

θ_{vib}/T	v \ $\frac{T}{\theta_{vib}}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13, 14, 15 → ∞	Z_{vib}
10	0,1	1	0,000 04													1,000 04
5	0,2	1	0,007	0,000 04												1,006 74
2	0,5	1	0,135	0,018	0,002	0,000 3										1,16
1	1	1	0,368	0,135	0,050	0,018	0,007	0,002	0,001							1,58
0,5	2	1	0,606	0,368	0,223	0,135	0,082	0,050	0,030	0,018	0,011	0,007	0,004	0,002		2,54
0,2	5	1	0,819	0,670	0,549	0,449	0,368	0,301	0,247	0,202	0,165	0,135	0,111	0,091	(0,11)	5,52
0,1	10	1	0,905	0,819	0,741	0,670	0,606	0,549	0,497	0,449	0,407	0,368	0,333	0,301	(3,17)	10,52

الجدول رقم(5.2)

انشغال سويات الطاقة الاهتزازية

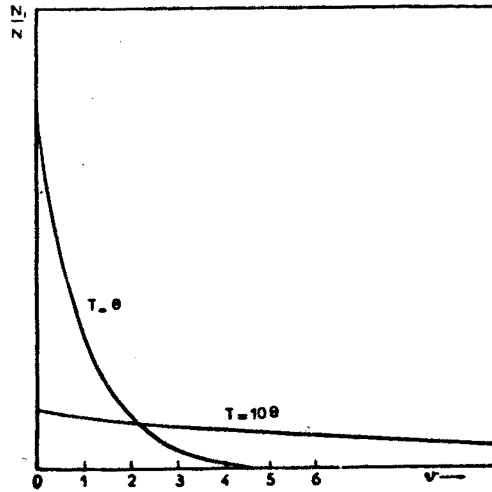
$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-v\frac{\Theta_V}{T}}}{Z_V}$$

θ_{vib}/T	$\frac{T}{\theta_{vib}}$ \ v	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12 [1]
10	0,1	0,999 96	0,000 04											
5	0,2	0,993 30	0,006 65	0,000 039										
2	0,5	0,862 07	0,116 38	0,015 517	0,002 15	0,000 26								
1	1	0,632 91	0,232 91	0,085 443	0,031 65	0,013 92	0,004 24	0,001 58	0,000 63					
0,5	2	0,393 70	0,238 58	0,144 889	0,087 79	0,053 15	0,032 28	0,019 68	0,011 81	0,007 08	0,004 33	0,002 75	0,001 57	0,000 79
0,2	5	0,181 16	0,148 37	0,121 377	0,099 45	0,081 34	0,066 66	0,054 53	0,044 74	0,036 59	0,029 89	0,024 45	0,020 11	0,016 48
0,1	10	0,095 06	0,086 03	0,077 852	0,070 44	0,063 69	0,057 60	0,052 18	0,047 24	0,042 68	0,038 69	0,034 98	0,031 65	0,028 61

(١) يعطي هذا الجدول مثالا على حساب اعداد الانشغال في مختلف سويات الطاقة وذلك حتى السوية 12 حيث يمكن بسهولة المتابعة حين الحاجة في تطبيقات محتملة

الجدول رقم (5.3)

يمثل المنحني المرسوم في الشكل(5.2) من أجل $\frac{\Theta_V}{T} = 0,1$ و $\frac{\Theta_V}{T} = 1$ الانشغال النسبي لكل سوية طاقة اهتزازية. نلاحظ أن هذه السويات يقل انشغالها كلما كانت طاقاتها مرتفعة. وقد وصلت النقاط، التي تمثل كل منها سوية طاقة ، ببعضها وفق منحن مستمر في الشكل ، علما أنه ليس لهذا المنحني معنى فيزيائي لاننا نتحدث عن توزع منقطع .



الشكل رقم(5.2)

ونلاحظ أنه بأخذ طاقة الحالة الاساسية مساوية الصفرأي باهمال النصف الكوانتي فيالعلاقة (5.50) ،فان ذلك لا يغير من توزيع الجسيمات في سويات الطاقة الاهتزازية.ويكفي للتحقق من ذلك حساب هذا التوزيع في كلتا الحالتين :

أ) حالة :

$$\varepsilon = (V + 1/2) \ h\nu$$

$$Z_V = \Sigma \ e^{-(V+1/2) \frac{\Theta_V}{T}}$$

$$Z_V = \Sigma\, e^{-(V+1/2)\frac{\Theta_V}{T}}$$

$$Z_V = e^{-\frac{\Theta_V}{2T}} \left(1 - e^{-\frac{\Theta_V}{T}}\right)^{-1}$$

$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-(V+1/2)\frac{\Theta_V}{T}}}{Z_V}$$

$$\frac{N_i}{N} = e^{-V\frac{\Theta_V}{T}} \left(1 - e^{-\frac{\Theta_V}{T}}\right)$$

ب) حالة : $\varepsilon = V h \nu$

$$Z_V = \Sigma\, e^{-V\frac{\Theta_V}{T}}$$

$$Z_V = \left(1 - e^{-\frac{\Theta_V}{T}}\right)^{-1}$$

$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-V\frac{\Theta_V}{T}}}{Z_V}$$

$$\frac{N_i}{N} = e^{-V\frac{\Theta_V}{T}} \left(1 - e^{-\frac{\Theta_V}{T}}\right)$$

وهو مطابق لما وجدناه في الحالة أ .

5.10.B ـ انشغال سويات الطاقة الدورانية :

لدينا استنادا للعلاقة (5.20) أن :

$$Z_r = \sum_J (2J+1)\, e^{-J(J+1)\Theta_r/T}$$

يكون :

$$\frac{N_i}{N} = \frac{1}{Z_r} (2J+1) e^{-J(J+1)\Theta_r/T}$$

الجدول (5.4) يعطينا قيم المقدار $\frac{N_i}{N} Z_r$ المعرف بالعلاقة الاخيرة من أجل قيم J المختلفة وقيم $\frac{\Theta_r}{T}$.

كما ويعطينا الجدول (5.5) قيم Z_r من أجل :

J = 0,1,2,3,4,....................

J = 0,2,4,6,......................

J = 1,3,5,7,........................

يبين الجدول (5.6) أنشغال مختلف سويات الطاقة الدورانية من أجل J قيمة $\frac{T}{\Theta_r}$ معطاة ، واذا كانت $T \gg \Theta_r$ فيمكن أن نرسم منحنيا (الشكل (5.3)) يمثل انشغال السويات :

$$\frac{N_i}{N} = f(J)$$

ونلاحظ أنه يمر بنهاية عظمى من أجل :

$$(2J+1) = \sqrt{\frac{T}{\Theta_r}} \cdot \sqrt{2}$$

ونجد أن نهاية عظمى مماثلة لم تظهر في حالة الحركة الاهتزازية (انظر الشكل (5.2)) ،في حالتنا الراهنة تعود هذه النهاية الى انطباق سويات الطاقة الدورانية.

قيم $(2J+1)e^{-J(J+1)\Theta_r/T}$ بتابعية المقدار $\frac{T}{\Theta_r}$

T/θ_{rot}	θ_{rot}/T \ J	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,1	10	1	0								
0,2	5	1	0,000 14								
0,3	3,333	1	0,003 82								
0,4	2,5	1	0,020 10	0							
0,5	2	1	0,054 70	0,000 03							
0,6	1,667	1	0,106 62	0,000 22	0						
0,7	1,429	1	0,172 30	0,000 94	0						
0,8	1,250	1	0,245 56	0,002 74	0						
0,9	1,111	1	0,324 29	0,006 32	0,000 01						
1	1	1	0,406 00	0,012 31	0,000 04						
2	0,5	1	1,103 64	0,248 10	0,017 23	0,000 40	0				
3	0,333	1	1,540 25	0,676 67	0,128 21	0,011 47	0,000 50	0,000 01			
4	0,25	1	1,819 59	1,115 65	0,345 09	0,060 64	0,006 08	0,000 36	0,000 01		
5	0,20	1	2,010 96	1,505 97	0,635 02	0,164 84	0,027 27	0,002 92	0,000 20	0	
6	0,167	1	2,149 59	1,839 37	0,947 34	0,321 06	0,074 12	0,011 85	0,001 33	0,000 10	0
7	0,143	1	2,254 43	2,121 85	1,260 64	0,516 89	0,151 40	0,032 22	0,005 03	0,000 58	0,000 05
8	0,125	1	2,336 40	2,361 83	1,561 90	0,738 76	0,258 69	0,068 22	0,013 68	0,002 09	0,000 25
9	0,111	1	2,402 20	2,567 10	1,845 17	0,975 31	0,392 41	0,122 25	0,029 77	0,005 70	0,000 86
10	0,10	1	2,456 19	2,744 06	2,108 35	1,218 01	0,547 64	0,194 95	0,055 46	0,012 69	0,002 34
15	0,067	1	2,625 50	3,351 60	3,145 30	2,372 37	1,488 68	0,790 53	0,358 69	0,139 90	0,047 09
20	0,050	1	2,714 51	3,704 10	3,841 72	3,310 91	2,454 43	1,591 93	0,912 15	0,464 50	0,211 07
50	0,020	1	2,882 37	4,434 61	5,506 40	6,032 87	6,036 93	5,612 23	4,899 42	4,027 80	3,140 70
100	0,010	1	2,940 60	4,708 82	6,208 44	7,368 57	8,149 00	8,541 60	8,568 13	8,274 78	7,724 80

T/θ_{rot}	$\frac{\theta_{rot}}{T}$ \ J	10	11	12	13	14	15	16	17	18
7	0,143	0								
8	0,125	0,000 02	0							
9	0,111	0,000 10	0							
10	0,10	0,000 35	0,000 04	0						
15	0,067	0,013 72	0,003 47	0,000 76	0,000 14	0,000 02	0			
20	0,050	0,085 82	0,031 29	0,010 24	0,003 01	0,000 79	0,000 19	0,000 04	0	
50	0,020	2,326 86	1,641 30	1,103 92	0,708 80	0,434 87	0,255 12	0,143 21	0,076 94	0,039 59
100	0,010	6,990 29	6,144 41	5,253 40	4,374 70	3,551 42	2,812 26	2,173 87	1,641 08	1,210 34

T/θ_{rot}	$\frac{\theta_{rot}}{T}$ \ J	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
50	0,020	0,019 52	0,009 22	0,004 17	0,001 83	0,000 75	0,000 30	0,000 11	0		
100	0,010	0,872 47	0,614 84	0,423 67	0,285 55	0,188 27	0,121 47	0,076 67	0,047 37	0,028 65	0,016 96

T/θ_{rot}	$\frac{\theta_{rot}}{T}$ \ J	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38
100	0,010	0,009 83	0,005 58	0,003 10	0,001 68	0,000 89	0,000 47	0,000 24	0,000 12	0,000 06	0,000 03

تتمة الجدول رقم (5.4)

$\frac{T}{\theta_{rot}}$	Z_{rot} J = 0, 1, 2, 3...	Z_{rot} J = 0, 2, 4...	Z_{rot} J = 1, 3, 5, 7...
0,1	1,00000	1,000 00	0,000 00
0,2	1,000 14	1,000 00	0,000 14
0,3	1,003 81	1,000 00	0,003 81
0,4	1,020 10	1,000 00	0,020 10
0,5	1,054 73	1,000 03	0,054 70
0,6	1,106 84	1,000 22	0,106 62
0,7	1,173 24	1,000 94	0,172 36
0,8	1,248 30	1,002 74	0,245 56
0,9	1,330 61	1,006 31	0,324 30
1	1,418 35	1,012 31	0,406 04
2	2,369 37	1,248 50	1,120 87
3	3,357 11	1,688 15	1,668 96
4	4,350 84	2,176 65	2,174 19
5	5,347 19	2,673 73	2,673 45
6	6,344 76	3,172 38	3,172 38
7	7,343 09	3,671 54	3,671 55
8	8,341 84	4,170 92	4,170 92
9	9,340 78	4,670 37	4,670 41
10	10,340 08	5,170 06	5,170 02
15	15,337 77	7,668 90	7,668 87
20	20,336 69	10,168 33	10,168 36
50	50,334 62	25,167 31	25,167 31
100	100,334 10	50,167 16	50,166 94

الجدول رقم(5.5)

قيم تابع التحاص $Z_r = \sum_J (2J+1) e^{-J(J+1)\Theta_r/T}$

بتابعية $\frac{\Theta_r}{T}$ وذلك من أجل جميع قيم J ،

من أجل القيم الزوجية لِ J والقيم الفردية لِ J .

قيم $\frac{N_i}{N} = \frac{(2J+1)\, e^{-J(J+1)\theta_r/T}}{Z_r}$ بتابعية المقدار $\frac{T}{\theta_r}$

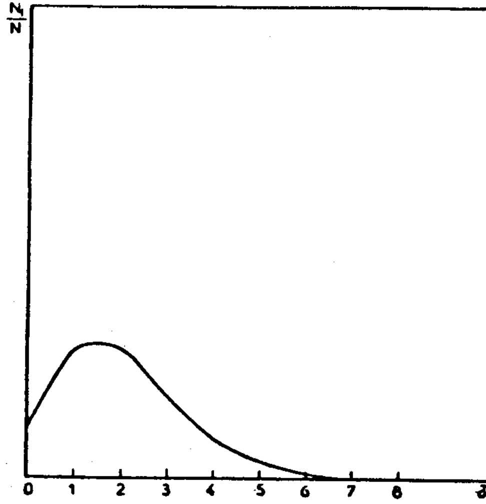
T/θ_{rot} \ J	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0,1	1											
0,2	0,999 86	0,000 13										
0,3	0,996 20	0,003 80										
0,4	0,980 29	0,019 07										
0,5	0,948 10	0,051 86	0,000 03									
0,6	0,903 47	0,096 32	0,000 20									
0,7	0,852 34	0,146 85	0,000 80									
0,8	0,801 08	0,196 71	0,002 19									
0,9	0,751 53	0,243 71	0,004 74	0,000 00								
1	0,705 04	0,286 24	0,008 67	0,000 02								
2	0,422 05	0,465 79	0,104 71	0,007 27	0,000 17	0						
3	0,297 87	0,458 80	0,201 56	0,038 19	0,003 41	0,000 14	0,000 00	0				
4	0,229 84	0,418 21	0,256 42	0,080 10	0,013 93	0,001 39	0,000 08	0,000 00	0			
5	0,187 01	0,376 07	0,281 63	0,118 75	0,030 82	0,005 09	0,000 54	0,000 03	0			
6	0,157 61	0,338 79	0,289 90	0,149 31	0,050 60	0,011 68	0,001 86	0,000 20	0,000 01	0		
7	0,136 18	0,307 01	0,288 95	0,171 67	0,070 39	0,020 61	0,004 38	0,000 68	0,000 07	0,000 00	0	
8	0,119 87	0,280 08	0,283 13	0,187 23	0,088 56	0,031 01	0,008 17	0,001 64	0,000 25	0,000 03	0,000 00	0
9	0,107 05	0,257 17	0,274 82	0,197 53	0,104 41	0,042 01	0,013 08	0,003 18	0,000 61	0,000 09	0,000 01	0
10	0,096 71	0,237 54	0,265 38	0,203 90	0,117 79	0,052 96	0,018 85	0,005 36	0,001 22	0,000 22	0,000 03	0,000 00
15	0,065 19	0,171 17	0,218 51	0,205 06	0,154 67	0,097 05	0,051 54	0,023 38	0,009 12	0,003 06	0,000 89	0,000 22
20	0,049 17	0,133 47	0,182 13	0,188 90	0,162 80	0,120 68	0,078 27	0,044 85	0,022 84	0,010 37	0,004 21	0,001 53
50	0,019 86	0,057 26	0,088 10	0,109 39	0,119 85	0,119 93	0,111 49	0,097 23	0,080 02	0,062 39	0,046 22	0,032 60
100	0,009 96	0,029 30	0,046 93	0,061 87	0,073 44	0,081 21	0,085 13	0,085 39	0,082 47	0,073 99	0,069 67	0,061 23

الجدول رقم (5.6)

T/θ_{rot} \ J	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
10	0											
15	0,000 04	0,000 00	0									
20	0,000 50	0,000 14	0,003 03	0,000 00	0,000 00							
50	0,021 93	0,014 08	0,008 63	0,005 06	0,002 84	0,001 52	0,000 78	0,000 38	0,000 18	0,000 08	0,000 03	0,000 01
100	0,052 35	0,043 60	0,035 39	0,028 02	0,021 66	0,016 35	0,012 06	0,008 69	0,006 12	0,004 22	0,002 84	0,001 87

T/θ_{rot} \ J	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
50	0,000 00	0,000 00	0										
100	0,001 21	0,000 76	0,000 47	0,000 28	0,000 16	0,000 09	0,000 05	0,000 03	0,000 01	0,000 08	0,000 00	0,000 00	0,000 00

تتمة الجدول رقم (5.6)



تحولات $\frac{N_i}{N}$ من أجل $\frac{T}{\Theta_r} = 8$

الشكل رقم (5.3)

5.11 ـ الانتقال من المنقطع الى المستمر :

5.11.A ـ طرح المسألة :

وجدنا في الفقرة (5.3) انه عندما تكون درجة الحرارة المميزة Θ صغيرة جدا بالنسبة لدرجة الحرارة T فانه يمكن بسهولة الاستعاضة عن المجموع في علاقات الحركة بتكاملات ،وهذا يكافيء انتقالنا من حالة الانقطاع الى حالة الاستمرار ،أي انه سيكون من السهل أيجاد حل العديد من المسائل الصعبة (مثلا الدوار اللاتناظري Le rotateur dissymétrique) بتطبيق معادلات الميكانيك الكلاسيكي شرط آن تكون شروط التقريب ملائمة ($\Theta << T$).

هذا الانتقال يمكن أن يتم وفق صيغة (Formalisme) معينة سنقوم بتطويرها والتحقق منها بمعالجة حالة خاصة بالغاز المثالي بصورة متوازية في الميكانيك الكلاسيكي والميكانيك الكوانتي علما أن ذلك يمكن أن يتم من أجل حالات اخرى غير ذلك .

المسألة المطروحه هي التالية :

ما هو الشكل الذي يأخذه تابع التحاص Z وما هي العلاقة التي تعبر عن الانطباق g لسوية طاقة في الميكانيك الكلاسيكي ؟

ضمن الشروط التي حددناها اعلاه فان الاحصاءات المختلفة ترد الى احصاء ماكسويل ـ بولتزمان ، أي يكون لدينا :

$$N_i = \frac{N}{Z} \quad g_i e^{-\varepsilon_i/KT} \qquad (5.61)$$

وهي علاقة يكون فيها تابع التحاص Z ثابتا اذا كان الحجم V الذي تشغله الجسيمات ودرجة الحرارة T ثابتين .

لنعتبر N_i جسيمة طاقة كل منها ε_i و N_i' جسيمة آخرى مماثلة طاقة كل منها ε_i' . يمكن ان نكتب أن :

$$N_i' - N_i = \frac{N}{Z} \left(g_i' e^{-\varepsilon_i'/KT} - g_i e^{-\varepsilon_i/KT} \right)$$

بفرض :

$$N_i' = N_i + \Delta N = N + \Delta N$$

$$\varepsilon_i' = \varepsilon_i + \Delta\varepsilon = \varepsilon + \Delta\varepsilon$$

$$g_i' = g_i + \Delta g = g + \Delta g$$

يكون لدينا :

$$\Delta N = \frac{N}{Z} e^{-\varepsilon/KT}[(g+\Delta g)e^{-\Delta\varepsilon/KT} - g]$$

فاذا جعلنا $\Delta\varepsilon$ تتناهى الى الصفر فان ΔNتصبح dNو Δg تصبح dg ويتناهى المقدار $e^{-\Delta\varepsilon/KT}$ الى الواحد ، ويكون :

$$dN = \frac{N}{Z} e^{-\varepsilon/KT} dg \qquad (5.62)$$

ومنه :

$$N = \frac{N}{Z} \int e^{-\varepsilon/KT} dg \qquad (5.63)$$

و

$$Z = \int e^{-\varepsilon/KT} dg \qquad (5.64)$$

ان تابع مجموع الحالات(تابع التحاص) يأخذ الشكل التكاملي

$Z = \int e^{-\varepsilon/KT} dg$ لان $\int dN = N$ • ولكن عندها ما هي قيمة dg ؟
ما هي الصيغة التي تسمح بكتابة g بدلالة علاقة من الميكانيك الكلاسيكي ؟

أ) في الميكانيك الكلاسيكي :

وجدنا (فقره 4.2) آن جسيمة تتعين بصورة تامة عندما تتحدد احداثياتها x, y, z ومركبات الدفع (كمية الحركة) P_x, P_y, P_z أي بنقطة في فراغ الطور • اذا ان نقطة في فراغ الطور تصف تماما حالة الجسيمة في الميكانيك الكلاسيكي •

ب) في الميكانيك الكوانتي

الدفع (كمية الحركة) والموضع لجسيمة هما مقداران غير منسجمين (2.1 فقرة د) • ان الاخطاء الصغرى المرتكبه في قياس هذين المقدارين ترتبط مع بعضها وفق العلاقة $\Delta P_x \Delta x \sim h$ حسب مبدأ هايزنبرغ •

اذا أمكن وصف جسيمة بصورة ملائمة باحداثيين ،فان أصغر حجم من فراغ الطور $\Delta P_x \; \Delta x$ يمكن تعريفه يكون بالتالي مساويا h • أي انه لا يمكن ان نحدد ظاهرة ، قد تتم داخل حجم من فراغ الطور اصغر من h ، بدقة• فاذا كان للجسيمة f درجة حرية فان اصغر حجم من فراغ الطور يمكن تعريفه يكون مساويا h^f • يشكل هذا الحجم ما يسمى خلية اتساع في هذا الفراغ cellule d'extension en phase

ج) بمقارنة النتيجتين السابقتين والمختلفتين بصورة جوهرية تظهر فكرة ربط الميكانيك الكوانتي بالميكانيك الكلاسيكي شكليا بأن نعتبر الحالات المنقطعة في الميكانيك الكوانتي dg تساوي عدد خلايا الاتساع في فراغ الطور في الميكانيك الكلاسيكي اي اذا كان للجسيمة ثلاث درجات حرية فان :

$$dg = \int \frac{dP_x dP_y dP_z dx\; dy\; dz}{h^3} \qquad (5.65)$$

حيث يؤخذ التكامل على جميع سويات الطاقة المحصورة بين ε و $\varepsilon + d\varepsilon$ •

وبشكل عام يمكننا أن نكتب من أجل جسيمة ذات f درجة حرية :

أن :

$$dg = \int \frac{dP_1 dP_2 \ldots\ldots dP_f dq_1 dq_2 \ldots\ldots dq_f}{h^f} \qquad (5.66)$$

حيث ترمز p و q الى الدفوع المعممة والاحداثيات المعممة التي سنناقشها في فصل لاحق (فقرة 10.1) . ونلاحظ أن dg ما زالت تمثل عدد سويات الطاقة غير المنطبقة المحصورة بين ε و ε+dε .

ان هذه المقابلة تجد ما يبررها في دراسة مقارنة لمختلف الحركات في الميكانيك الكلاسيكي والميكانيك الكوانتي وسنخص فيما يلي الحركة الانسحابية بالدراسة التفصيلية لاهميتها مع ذكر أهم العلاقات بالنسبة للحركة الدورانية .

5.11.B ـ دراسة الحركة الانسحابية :

5.11.B.1 ـ حساب مجموع الحالات (تابع التحاص)

ان الحسابات المتوازية لمجموع الحالات للحركة الانسحابية في الميكانيك الكوانتي والميكانيك الكلاسيكي يبرر المقابلة التي درسناها في الفقرة السابقة .

لا يكون لجسيمة حرة، ذات كتلة m وسرعة v ودفع (كمية الحركة) P ، سوى طاقة حركية . وبالتالي يكون لها ثلاث درجات حرية (f=3) .

في الميكانيك الكوانتي

$$\varepsilon_i = \frac{h^2}{8m\ell^2}\left(n_x^2+n_y^2+n_z^2\right)$$

$$= \frac{h^2}{8mV^{2/3}}\left(n_x^2+n_y^2+n_z^2\right)$$

$$Z = \Sigma\, g_i\, e^{-\frac{\varepsilon_i}{KT}}$$

$$= \sum_{-\infty}^{\infty}\sum_{-\infty}^{\infty}\sum_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{h^2(n_x^2+n_y^2+n_z^2)}{8mV^{2/3}KT}}$$

ولكن $\frac{\Theta}{T}$ صغيرة جداحيث نستعيض عن $\Sigma\Sigma\Sigma$ بالتكاملات $\int\int\int$ ومنه :

$$Z = \frac{1}{2}\left[\frac{8\pi mV^{2/3}KT}{h^2}\right]^{1/2} \cdot \frac{1}{2}\left[\frac{8\pi mV^{2/3}KT}{h^2}\right]^{1/2} \cdot \frac{1}{2}\left[\frac{8\pi mV^{2/3}KT}{h^2}\right]^{1/2}$$

$$Z = \frac{V}{h^3}(2\pi mKT)^{3/2}$$

في الميكانيك الكلاسيكي

$$\varepsilon_i = \frac{m}{2}\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)$$

$$\varepsilon_i = \frac{1}{2m}\left(p_x^2+p_y^2+p_z^2\right)$$

$$g = \int \frac{1}{h^3}\, dp_x dp_y dp_z dx\, dy\, dz$$

$$Z = \frac{1}{h^3}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{o}^{x_o}\int_{o}^{y_o}\int_{o}^{z_o} e^{-(p_x^2+p_y^2+p_z^2)/2mKT}\, dp_x dp_y dp_z dx\, dy\, dz$$

نذكر أن $\int_o^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}}$

ومنه :

$$Z = \frac{V}{h^3}(2\pi mKT)^{1/2}(2\pi mKT)^{1/2}(2\pi mKT)^{1/2}$$

حيث :

$$V = x_o\, y_o\, z_o$$

$$Z = \frac{V}{h^3}(2\pi mKT)^{3/2}$$

5.11.B.2 ـ حساب عدد الحالات الكوانتيه في عصابة طاقة انسحابية :

اذا كانت سويات الطاقة $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots \varepsilon_i$ قريبة من بعضها بصورة كافية فانها تشكل ما يناسب تسميته عصابة طاقة . وتكون كذلك في كل مرة تكون طاقة الانتقال بين سويتين ،منقطعة بحد ذاتها ، أصغر من KT . في هذه الشروط تكفي في الواقع طاقة الهيجان الحراري لنقل الجسيمة من سوية لاخرى .

١ ـ من أجل الحركة الانسحابية وفق الاتجاهات الثلاثة للفراغ ox,oy,oz ، تكون طاقة الجسيمة مساوية :

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} \left(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2\right) \tag{5.67}$$

واستنادا الى التقابل المعطى بالعلاقة (5.65) لنعبر عن g بدلالة ε :

ان الاحداثيات الستة مستقلة والتكامل $\iiint dx\, dy\, dz$ يمثل الحجم V الذي تشغله الجسيمة وبالتالي يمكننا أن نكتب :

$$dg = \frac{1}{h^3} \iiint dx\, dy\, dz \int_{S_\varepsilon} dP_x dP_y dP_z \tag{5.68}$$

ولكون الطاقة غير متعلقة بالاحداثيات x,y,z يكون :

$$dg = \frac{V}{h^3} \int_{S_\varepsilon} dP_x\, dP_y\, dP_z$$

حيث يوءخذ التكامل على السطح S_ε للطاقة الثابته الذي يمثل في هذه الحالة سطح كرة لانه من أجل طاقة ε معطاة يكون باستخدام العلاقة (6.7) :

$$P_x^2+P_y^2+P_z^2 = 2m\varepsilon = C^{te} = r^2$$

ولكن $dP_x\, dP_y\, dP_z$ تمثل عنصر الحجم من فراغ الطور العائد للدفع . الا أن هذا الحجم هو كرة نصف قطرها $r = \sqrt{2m\,\varepsilon}$ لان $P_x^2 + P_y^2 + P_z^2 = C^{te}$ ويكون بالتالي :

$$\int_{S_\varepsilon} dP_x dP_y dP_z = \int 4\pi r^2\, dr = \int 4\pi . 2m\varepsilon . \frac{1}{2} (2m)^{1/2} \varepsilon^{-1/2}\, d\varepsilon$$

$$= \int 4\pi \sqrt{2}\; m^{3/2}\; \varepsilon^{1/2}\, d\varepsilon$$

$$dg = 4\pi \sqrt{2}\; \frac{V}{h^3}\; m^{3/2}\; \varepsilon^{1/2}\; d\varepsilon \qquad (5.69)$$

ويمكن كتابة هذه العلاقة بدلالة الدفع P على الشكل :

$$dg = \frac{4\pi V}{h^3} P^2\; dP \qquad (5.70)$$

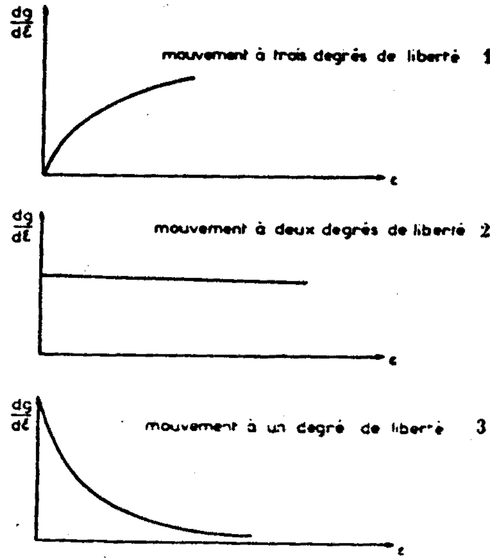
وذلك لان $\varepsilon = \frac{P^2}{2m}$

وتعطي العلاقة (5.69) أو(5.70) عدد الحالات المنقطعة المحصورة في عصابة الطاقة $d\varepsilon$. أي تعطي عدد سويات الطاقة في عصابة الطاقة $d\varepsilon$.

المنحني العلوي من الشكل (5.4) يمثل $\frac{dg}{d\varepsilon}$ بدلالة ε .

2 ـ من أجل الحركة الانسحابية وفق اتجاهين من الفراغ ox , oy يتم الحساب بشكل مماثل للحالة السابقة ولكن باعتبار درجتي حرية فقط :

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} (P_x^2 + P_y^2)$$



تحولات $\frac{dg}{d\varepsilon}$ بتابعية ε

المنحني(1) من أجل الحركة الانسحابية بثلاث درجات حرية .

المنحني (2) من أجل الحركة الانسحابية بدرجتي حرية .

المنحني (3) من أجل الحركة الانسحابية بدرجة حرية واحدة .

الشكل رقم(5.4)

$$dg= \int \frac{dxdy}{h^2} \int_{S_\varepsilon} dP_x \, dP_y = \frac{S}{h^2} \int_{S_\varepsilon} dP_x \, dP_y$$

وذلك بفرض أن $\iint dx\, dy=S$ السطح الذي تنتقل عليه الجسيمة .

وبمكاملة الدفوع على السطح S_ε ذي الطاقة الثابته المعطاة بالعلاقة :

$$P_x^2+ P_y^2= 2\, m\varepsilon = C^{te}= r^2$$

وهي معادلة دائرة يعطى سطحها العنصري كما يلي :

$$\iint_{S_\varepsilon} dP_x dP_y = \int_{S_\varepsilon} 4\pi r\, dr = \int \pi\, d(r^2) = 2\pi m \int d\varepsilon$$

ومنه :

$$dg = \frac{2\pi m S}{h^2} dS \qquad (5.71)$$

المنحني الثاني من الشكل (5.4) يمثل $\frac{dg}{d\varepsilon}$ بدلالة ε .

3 ــ من أجل الحركة الانسحابية وفق اتجاه من الفراغ ox:

$$\varepsilon = \frac{P_x^2}{2m}$$

$$dg = \frac{1}{h} \int dx \int_{S_\varepsilon} dP_x$$

$$P_x^2 = 2m\varepsilon$$

$$P_x = (2m)^{1/2} \varepsilon^{1/2}$$

$$dP_x = (2m)^{1/2} \frac{1}{2} \varepsilon^{-1/2} d\varepsilon$$

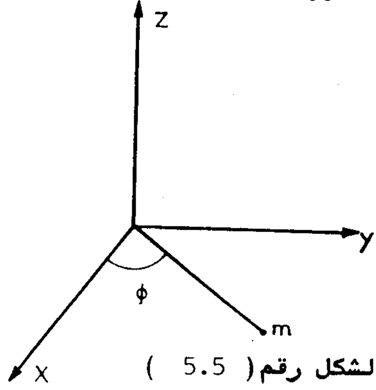
$$dg = \frac{L}{h} \frac{\sqrt{2}}{2} m^{1/2} \varepsilon^{-1/2} d\varepsilon \qquad (5.72)$$

حيث L طول المسار الذي تتحرك عليه الجسيمة .

المنحني السفلي من الشكل (5.4) يمثل $\frac{dg}{d\varepsilon}$ بدلالة ε .

5.11.C ـ حالة الحركة الدورانيــة :

لنأخذ دوارا مستويا يدور حول المحور oz كما يبين الشكــل رقم(5.5) :



الشكل رقم(5.5)

لنحسب بصورة متوازية مجموع الحالات الدورانية في الميكانيــك الكلاسيكي وفي الميكانيك الكوانتي فنحصل على جدول المقارنة التالي:

في الميكانيك الكوانتي

$$\varepsilon_i = n^2 \frac{h^2}{8\pi^2 I}$$ حسب (2.7a)

$$g = 2$$

$$Z = \sum_{o}^{\infty} 2e^{-\frac{n^2 h^2}{8\pi^2 IKT}}$$

اذا كان $\frac{h^2}{8\pi^2 IK} << T$

$$Z = \left(\frac{8\pi^3 IKT}{h^2}\right)^{1/2} = \frac{2\pi}{h}(2\pi IKT)^{1/2}$$

$$Z = \pi^{1/2}\left(\frac{T}{\Theta_r}\right)^{1/2}$$

وذلك بفرض :

$$\Theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 IK}$$

في الميكانيك الكلاسيكي

$$\varepsilon = \sum \frac{1}{2} I\omega^2 = \sum \frac{p^2}{2I}$$

حيث $p = I\omega$ الدفع الحركي

$$\varepsilon = \frac{p_x^2}{2I_x} + \frac{p_y^2}{2I_y} + \frac{p_z^2}{2I_z}$$

اذا كان الدوران حول Oz يكون :

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2I_z} = \frac{p_z^2}{2I}$$

باخذ الاحداثي $\emptyset$ يكون:

$$dg = \int_o^{2\pi} d\emptyset \int_{-\infty}^{+\infty} dp_z$$

$$Z_r = \frac{1}{h}\int_o^{2\pi}\int_{\infty}^{-\infty} e^{-\frac{p_z^2}{2IKT}} dp_z d\emptyset$$

$$Z = \frac{2\pi}{h}(2\pi IKT)^{1/2} = \frac{\pi^{1/2}}{h}(8\pi^2 IKT)^{1/2}$$

$$Z = \pi^{1/2}\left(\frac{T}{\Theta_r}\right)^{1/2} \quad (5.7)$$

حيث $\Theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 IK}$

الفصل السادس

تطبيقات الاحصاء التقليدي (احصاء ماكسويل ـ بولتزمان)

6.1 ـ الغاز المثالي آحادي الذره :

ان الغاز المثالي التقليدي(الكلاسيكي) هو بالتعريف الغاز الذي يتكون من جزيئات متشابهة تماما في خواصها الاساسية كالكتلة والحجم والشكل .... الخ . وتكون هذه الجزيئات غير متبادلة التأثير فيما بينها، أي ان القوى الجزيئية بين جزيئات الغاز مهملة ، بالاضافة الى ذلك فان هذه الجزيئات غير متمايزة ،وبالتالي يمكن تطبيق احصاء ماكسويل ـ بولتزمان التقليدي . ومن الجدير بالذكر هنا أنه ليس من الضروري الافتراض أن حجم الجزيئة مهمل، وذلك لان حجم الجزيئة يمكن أخذه بعين الاعتبار في الدراسة النظرية عند اجراء التكاملات في الفراغ الطوري . وعلى كل حال وللسهولة فاننا سنهمل حجم الجزيئة في دراستنا الحالية.

لنفترض انه لدينا وعاء ما ذا حجم محدود V ويحوي عددا من الجزيئات N لغاز مثالي احادي الذري كتلة كل جزيء m . تتحدد حركة كل جزيء باحداثيات موضعة x, y, z واحداثيات سرعته v_x, v_y, v_z ، اما طاقة كل جزيئة فانها عبارة عن مجموع الطاقة الحركية والطاقة الكامنة، وبما أن جزيئات الغاز غير متبادلة التأثير

فان هذا يعني ضمنا انعدام الطاقة المتبادلة بالاضافة الى ذلك يمكن اهمال الطاقة الناشئة عن الجاذبية الارضية واعتبار أن الطاقة الكامنة لكل واحدة حجم موجودة داخل الحجم الذي يشغله الغاز تمثل مقدارا ثابتا يمكن اهماله واعتباره معدوما . لو اعتبرنا منطقة في فراغ الطور فان كل نقطة من نقاط هذه المنطقة تمثل حالة للغاز . فالطاقة الكامنة يمكن اعتبارها ثابته بالقيمة . أي يبقى الغاز مثاليا خلال مراحل تطوره وبالتالي تبقى الطاقة التبادلية (الكامنة) بين جزيئاته معدومة . وبما أنه يمكن اعتبار أن كل جزيء عبارة عن كتلة مادية نقطية فان طاقة الجزيء j تكون انتقالية فقط، وبالتالي فان تابع التحاص يعطى بالعلاقة (5.14) .

وبما أن :

$$N_j = \frac{N}{Z} \exp\left(-\frac{m v_j^2}{2KT}\right) \qquad (6.1)$$

نجد بتعويض قيمة Z أن :

$$N_j = \frac{Nh^3}{V(2\pi mKT)^{3/2}} \exp\left(-\frac{m v_j^2}{2KT}\right) \qquad (6.2)$$

أي أن :

$$d^6N = \frac{N}{V}\left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2KT}\right) dx\, dy\, dz\, dv_x\, dv_y\, dv_z \qquad (6.3)$$

لايجاد التوزع في الفراغ الاحداثيات(فراغ الموضع) الثلاثي الابعاد $dx.dy.dz$ بدلا من الفراغ السداسي الابعاد نقوم بمكاملة

المعادلة (6.3) على جميع قيم dv_x و dv_y و dv_z وبالتالي نجد أن :

$$d^3N = \frac{N}{V}\left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{3/2}\left(\frac{2\pi KT}{m}\right)^{3/2} dx\, dy\, dz$$

حيث (أنظر الملحق III) :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} .dx = 2\int_{o}^{\infty} e^{-ax^2} .dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

يمكن كتابة المعادلة الاخيرة بالشكل :

$$\frac{d^3N}{dx\, dy\, dz} = \frac{N}{V} = \text{const.} \qquad (6.5)$$

وتعني هذه المعادلة أن عدد الجزيئات لوحدة الحجوم يساوي مقدارا ثابتا وهو مستقل عن الموضع ويساوي مجموع الجزيئات N مقسوما على الحجم V • وهذا يعني ضمنا أن الجزيئات موزعة بشكل منتظم في الفراغ الذي يحوي الغاز •

لايجاد توزع السرع في فراغ السرع الثلاثي الابعاد، فاننا نقوم بمكاملة العلاقة (6.3) على جميع قيم dx و dy و dz مما يساوي حجم الاناء V أي :

$$d^3N = N\left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2KT}\right) dv_x\, dv_y\, dv_z \quad (6.6)$$

تمثل هذه المعادلة توزع السرع في الفراغ الثلاثي الابعاد،
لايجاد توزيع السرع في اتجاه ما، نقوم باجراء عملية المكاملة على الاتجاهين الاخرين ، فعلى سبيل المثال لايجاد توزع السرع في الاتجاه x فاننا نكامل على جميع قيم dv_y و dv_z وبالتالي نجد أن(أنظر الملحق III) :

$$dn(v)= N(\frac{2m^3}{\pi (KT)^3})^{1/2}\exp(-\frac{mv^2}{2KT})v^2dv \qquad (6.7)$$

$$dn(v)=4\pi N(\frac{m}{2\pi KT})^{3/2}\exp(\frac{mv^2}{2KT})\ v^2dv \qquad (6.8)$$

تمثل هذه المعادلة توزع ماكسويل للسرع ويمكن الانتقال من توزع الجزيئات حسب سرعتها في فراغ السرع الثلاثي الابعاد الى توزع الجزيئات حسب دفعها في فراغ الدفع الثلاثي الابعاد وذلك بملاحظة أن السرعة ترتبط بالدفع بالعلاقة $P= mv$.

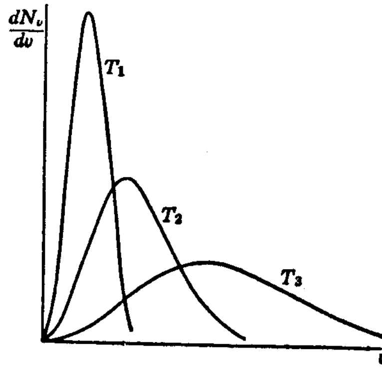
من تعريف الاحتمال يمكن أن نكتب العلاقة (6.8) بالشكل :

$$dW(v)=\frac{dn(v)}{N}= 4\pi (\frac{m}{2\pi KT})^{3/2}\exp(-\frac{mv^2}{2KT})\ v^2dv \qquad (6.9)$$

ويمثل المقدار $dW(v)$ احتمال حصول الجزيئة الغازية على السرعة v وذلك في المجال dv المحصور بين v و $v+dv$
يمثل الشكل (6.1) منحني توزع ماكسويل للسرع حيث يمثل المقدار $f(V)$ المعرف بالعلاقة :

$$f(v) = \frac{dW(v)}{dv} \qquad (6.10)$$

تـابع تـوزيع مـاكسويـل لـسرع الـجزيـئـات ويلاحظ انـه بـارتـفـاع درجـة الـحرارة فـان الـنـهـايـة الـعظمى لـلـمنحـنـي تـتحرك بـاتـجـاه الـقـيـم الاكبـــر لـلـسرعـــة .



الـشكل رقـم (6.1)

يـمكـن الـحصول عـلـى الـمعـادلـة الـعـامـة لـلـغـازات بـالاعـتـمـاد عـلـــى الـمعـادلـة (5.14) وذلـك بـاسـتـخـدام تـابـع الـطـاقـة الـحرة الـمعـرف بـالـعلاقـة (4.30) :

$$F = - NKT \ Ln \ Z \qquad (6.11)$$

$$= - NKT \left(LnV - LnH + \frac{3}{2} Ln \frac{2\pi KT}{m} \right) \qquad (6.12)$$

وبـمـا أن الـضغط يـمثـل تـغيـرات F بـالـنـسـبـة لـلـحـجـم عـنـد ثـبـــات درجة الـحرارة ، أي يـمـثـل مشتق F بـالـنـسـبـة لـ V عـنـد ثـبـات T، فـنـجـد أن :

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{NKT}{V} = \frac{nRT}{V} \qquad (6,13)$$

وبالتالي نحصل على المعادلة العامة للغازات المثالية ابتداء من مفاهيم احصائية بحته . اما الانتروبية فيمكن الحصول عليها بملاحظة العلاقة (4.28) التي يمكن كتابتها بالشكل :

$$S = NKLn\, Z + \frac{U}{T} \qquad (6.14)$$

$$= NK(LnV + \frac{3}{2} Ln2\pi KT - LnH - \frac{3}{2} Lnm) + \frac{3}{2} K$$

$$= NK\ (LnV + \frac{3}{2} Ln\ T + A\ ) \qquad (6.15)$$

$$= nR\ (LnV + \frac{3}{2}\ LnT + A\ ) \qquad (6.16)$$

حيث A ثابت لا يتعلق بكل من T و V وهو يساوي مجموع الحدود التي لا تحوي T و V . الانتروبية المولية النوعية تعطى بالعلاقة :

$$s = \frac{S}{n} = R\ Ln\ V + \frac{3}{2} R\ LnT + RA \qquad (6.17)$$

تعطى الطاقة الداخلية للغاز بالعلاقة (4.21) :

$$U = NKT^2 \frac{d(LnZ)}{dT} \qquad (6.18)$$

ولكن

$$LnZ = LnV - LnH + \frac{3}{2} Ln \frac{2\pi K}{m} + \frac{3}{2} LnT$$

وبالتالي فان :

$$U = \frac{3}{2} NKT = \frac{3}{2} nRT \qquad (6.19)$$

وتكون الطاقة الداخلية للمول الواحد :

$$u = \frac{U}{n} = \frac{3}{2} RT \qquad (6.20)$$

وبالتالي فان الحرارة النوعية المولية تحت حجم ثابت :

$$C_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2} R \qquad (6.21)$$

وهي نفس العلاقة التي يمكن الحصول عليها باستخدام النظرية الحركية للغازات .

6.2- توزع ماكسويل لسرع الجزيئات :

في هذه الفقرة سنقوم باستنتاج علاقات السرع التالية :

أ- السرعة الوسطى ويرمز لها بالرمز $\bar{v}$

ب- السرعة التربيعية الوسطية ويرمز لها بالرمز v_{rms} وذلك اختصارا لكلمة root mean square

جـ- السرعة الاكثر احتمالا ويرمز لها بالرمز v_m

د- السرعة النسبية الوسطى ويرمز لها بالرمز $\overline{v_r}$

وذلك بالاعتماد على علاقة توزع ماكسويل للسرع (العلاقة 6.10) .

6.2.A السرعة الوسطى :

في حال عدم وجود آية حركة انتقالية للغاز ككل (أي أن الغاز ساكن) فان السرعة الوسطى لجزيئاته تكون معدومة (وهذا لا يعني بالطبع أن الجزيئات لا تتحرك وانما نقصد هنا بالحركة الجماعية الوسطى للجزيئات) . لتحديد السرعة الوسطى في حال وجود حركة

انتقالية يمكن الاعتماد على مفهوم القيمة الوسطى وبمساعدة علاقة توزع ماكسويل أي :

$$\bar{v} = \int_0^\infty v \; f(v)\, dv \qquad (6.22)$$

$$= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{3/2} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{ev^2}{2KT}\right) v^3\, dv$$

باستخدام تكامل Γ المعطى بالملحق حيث :

$$\int_0^\infty e^{ax^2} . x^3 . dx = \frac{1}{2a^2} \; \Gamma(2)$$

$$\Gamma(2) = \Gamma(1+1) = 1$$

$$\bar{v} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi KT}\right) \frac{1}{2a^2}$$

حيث :

$$a = \frac{m}{2KT}$$

بالتعويض نجد أن السرعة الوسطى تعطى بالعلاقة :

$$v = \left(\frac{8KT}{\pi m}\right)^{1/2} = \left(\frac{2,55\; KT}{m}\right)^{1/2} \qquad (6.23)$$

6.2.B. السرعة التربيعية الوسطية :

ان السرعة التربيعية الوسطية عبارة عن جذر نسبة مجموع

مربعات جميع الجزيئات في واحدة الحجم الى عدد هذه الجزيئات الموجودة في الحجم نفسه وتعطى بالعلاقة :

$$v_{rms} = \sqrt{\overline{v^2}}$$

وبالاعتماد على تعريف القيمة الوسطى واتباع نفس الطريقة السابقة حيث :

$$\overline{v^2} = \int_0^\infty v^2 . f(v) \, . \, dv$$

$$= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{3/2} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{mv^2}{2KT}\right) v^4 dv$$

ان التكامل هو عبارة عن تكامل Γ حيث نجد بسهولة أن :

$$v_{rms} = \sqrt{\overline{v^2}} = \left(\frac{3KT}{m}\right)^{1/2} \qquad (6.24)$$

يمكن الحصول على هذه العلاقة باستخدام النظرية الحركية للغازات المثالية وذلك بمساواة الطاقة الوسطى للجزيئات $\frac{1}{2}m\overline{v^2}$ مع قيمة هذه الطاقة التي يمكن الحصول عليها بالاعتماد على النظرية الحركية والتي تساوي $\frac{3}{2}KT$

6.2.C. السرعة الاكثر احتمالا(أو السرعة العظمى)

يرمز لهذه السرعة بالرمز v_m وهي توافق النهاية العظمى لمنحني تابع توزع ماكسويل . ان هذه السرعة تقابل في المفهوم الاحصائي السرعة الأكثر احتمالا .للحصول على هذه السرعة نشتق

المعادلـــة (6.10) بعد تبديل قيمة (dW (v بما تساويهـــا في المعادلة (6.9) ونعدم المشتق فنجـــد :

$$\frac{df(v)}{dv} = \frac{d}{dv}\left[v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2KT}\right)\right] 4\pi \left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{3/2}$$

$$= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{3/2}\left(2v - \frac{mv^2}{KT}\right)\exp\left(-\frac{mv^2}{2KT}\right) = 0$$

ويلاحظ ان المقدار $\frac{d\,f(v)}{dv}$ يصبح معدوما عندما يكون المقدار $\left(2v - \frac{mv^2}{KT}\right)$ معدوما ، وتكون السرعة عندها هي السرعة العظمـــى أي $v = v_m$. وبالتالي فان :

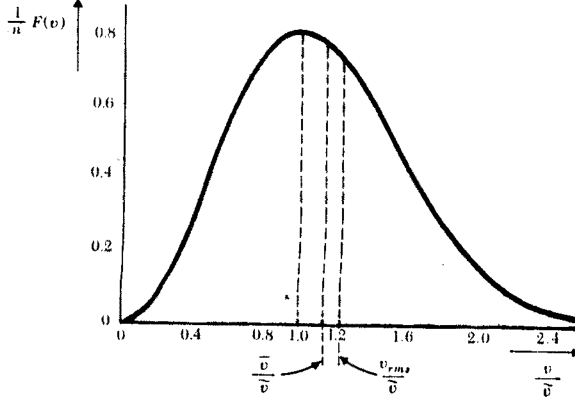
$$2v_m - \frac{mv_m^2}{KT} = 0$$

$$v_m = \left(\frac{2KT}{m}\right)^{1/2} \qquad (6.25)$$

بالطبع رياضيا يمكن أن ينعدم المقدار $\frac{df(v)}{dv}$ عندما تكـــون $v = 0$ ، الا أن هذه القيمة تمثل القيمة الصغرى للسرعة وليـــست القيمة العظمى التي نبحث عنها لذا اهملت لاننا نبحث اصلا عن القيمة العظمى لتابع التوزع الاحتمالي .

يلاحظ من العلاقات (6.23)و(6.24) و(6.25) أن :

$$v_{rms} > \bar{v} > v_m$$



الشكل رقم (6.2)

ويبين الشكل (6.2) قيم السرعات السابقة على محور السرع حيث يلاحظ تحقق المتراجحة السابقة، وبسبب عدم تناظر توزع ماكسويل للسرع فان السرعة الاكثر احتمالا هي أصغر من كل من السرعتين $\bar{v}$ و v_{rms} .

6.2.D ـ السرعة النسبية الوسطى $\bar{v}_r$:

ان السرعة النسبية الوسطى هي عبارة عن سرعة آحدى جزيئات الغاز بالنسبة لجزيئة اخرى . ويمكن ايجاد القيمة الوسطى لهذه السرعة في حالة الغاز المثالي حيث أن حركة جزيئة ما غير مرتبطة بحركة جزيئة أخرى من الغاز ، يمكن البرهان أن احتمال حصول أحدى الجزيئتين على قيمة مطلقة للسرعة النسبية وذلك في المجال المحصور بين v_r و v_r+dv_r يعطى بعلاقة مشابهة تماما للعلاقة (6.9) بعد تبديل قيمة m بالكتلة المختزلة m^* والتي تعطى بالعلاقة :

$$m^* = \frac{m_1 m_2}{m_1+m_2} \qquad (6.26)$$

حيث m_1 و m_2 كتلة الجزيئة الاولى المتحركة بالنسبة للجزيئة الثانية ، وبالتالي نجد :

$$dW(v_r) = 4\pi\left(\frac{m^*}{2\pi KT}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{m^* v_r^2}{2KT}\right) v_r^2\, dv_r$$

وباتباع نفس الخطوات التي وجدناها في حساب السرعة الوسطى نجد أن :

$$\bar{v}_r = \sqrt{\frac{8KT}{\pi}\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)} \qquad (6.27)$$

وفي الحالة التي تكون من أجلها جزيئات الغاز متماثلة أي :

$$m_1 = m_2 = m$$

نجد أن الكتلة المختزلة تساوي الى $\frac{m}{2}$ وبالتالي فان السرعة النسبية تعطى بالعلاقة :

$$\bar{v}_1 = \sqrt{\frac{16\ KT}{\pi\ m}} = \sqrt{2}\ \ \bar{v} \qquad (6.28)$$

أي أن القيمة الوسطى للسرعة النسبية أكبر من القيمة الوسطى للسرعة بمقدار $\sqrt{2}$.

6.3 ـ توزيع الجزيئات في الفراغ (المعادلة البارامترية The Parametric Equation) .

في الفقرة (6.2) اعتبرنا ان طاقة الجزيئة ناتجة عن الطاقة الحركية فقط، لندخل الان تأثير الجاذبية الارضية على الجزيئات. لنفرض بأن لدينا عمودا من الهواء مساحة مقطعه A ولنختر طبقة رقيقة على ارتفاع z من سطح الارض سماكتها dz ، فيكون حجمه مساويا

Adz . ولنفرض إن هذا العمود موجود في درجة حرارة ثابتة T ان كل جزيئة موجودة في هذا العمود تملك طاقة ε مساوية مجموع طاقتها الحركية وطاقتها الكامنة أي ان :

$$\varepsilon = \frac{1}{2} mv^2 + mgz \qquad (6.29)$$

وبالتالي فان تابع التوزع (تابع التحاص) يعطى بالعلاقة :

$$Z = \frac{1}{h^3} \int \exp-(mgz + \frac{1}{2} mv^2)/KT.\ dP_x.dP_y.dP_z, dx\ dy\ dz$$

حيث يمثل التكامل هنا تكاملا سداسيا في فراغ الطور السداسي الابعاد، وبالتالي فان :

$$Z = \frac{1}{h^3} \iint_0 dxdy \int_0^{\infty} \exp(-mgz/KT) \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\frac{1}{2}mv^2) dP_x dP_y dP_z$$

ان التكامل الثنائي يعطي مساحة مقطع الانبوب A . اما التكامل الاحادي بالنسبة لـ z فان حدوده تقع في المجال من z= 0 الى z= ∞ ويعطى تكامله المقدار $\frac{KT}{mg}$. بالنسبة للتكامل الثلاثي فانه يساوي $(2\pi mKT)^{3/2}$ وهو عبارة عن جداء ثلاث تكاملات آحادية قيمة كل تكامل يساوي $(2\pi mKT)^{1/2}$. وبالتالي نجد أن :

$$Z = \frac{AKT}{mgh^3} (2\pi mKT)^{3/2} \qquad (6.30)$$

وبما أن :

$$N_i = \frac{N}{Z} \exp(-\varepsilon_i/KT)$$

التي تمثل عدد الحالات التي طاقتها تساوي ε_i وبالتالي فان:

$$d^6N = \frac{N.mg}{AKT} (2\pi mKT)^{3/2} \exp -(mgz + \frac{1}{2} mv^2) .$$

$$dP_x dP_y dP_z . \ dx \ dy \ dz \ . \qquad (6.31)$$

لايجاد التوزيع بالنسبة للاتجاه z فقط، نقوم باجراءالتكاملات على جميع المتحولات باستثناء z فنجد أن :

$$dN_z = \frac{N.mg}{KT} \exp(-mgz) \ dz \qquad (6.32)$$

يمثل dN_z عدد الجزيئات في طبقة رقيقة مساحة مقطعها A وسملكتها dz وتقع على ارتفاع قدره z من سطح الارض . فمن أجل طبقتين لهما نفس السماكة وتقعان على ارتفاع z_1 و z_2 على الترتيب فان نسب اعداد الجزيئات يعطى بالعلاقة :

$$\frac{dN_2}{dN_1} = \exp \left[- mg(z_2 - z_1) /KT \right] \qquad (6.33)$$

تم استخدام هذه المعادلة من قبل الفيزيائي الفرنسي Jean Perrin عام 1909 من أجل تحديد قيمة عدد آفوكادرو N حيث تمكن من تحديده ، وحصل على قيمة قريبة جدا من القيمة المعروفه له . يلاحظ أن جميع القيم في المعادلة (6.32) يمكن حسابها باستثناء قيمة K وبالتالي يمكن حسابها باستخدام هذه المعادلة وبما أن $K = \frac{R}{N}$ حيث R ثابت الغازات العام ويمكن تحديده تجريبيا ، وبالتالي استطاع Perrin حساب قيمة N حيث وجد أنها تتراوح بين $6,5x10^{26}$ الى $7.2x10^{26}$ وهي قريبة من القيمة الحالية لعدد آفوكادرو والتي هي $N = 6,0251x10^{26}$ molecules/Kg.mole

لايجاد المعادلة البارامترية التي تمثل توزع الجزيئات في الفراغ ، نكامل المعادلة (6.31) على جميع قيم السرع فنجد أن :

$$d^3N = \frac{N.\,mg}{AKT}\exp\left(-\frac{mgz}{KT}\right) dx\, dy\, dz$$

أي أن :

$$\frac{d^3N}{dx\, dy\, dz} = \frac{N.mg}{AKT}\exp\left(-\frac{mgz}{KT}\right) \qquad (6.34)$$

يمثل الطرف الايسر من المعادلة عدد الجزيئات في واحدة الحجم ويرمز له بالرمز $n(Z)$ ، وبما أن $P = nKT$ فنجد أن الضغط P على ارتفاع z يعطى بالعلاقة

$$P = \frac{N.mg}{A}\exp(-mgz/KT) \qquad (6.35)$$

وعندما يكون $z=0$ فان $P=P_o$ ، وبالتالي فان الضغط على سطح الارض P_o يعطى بالعلاقة :

$$P_o = \frac{Nmg}{A} \qquad (6.36)$$

وهذا المقدار يمثل نسبة وزن كمية من الغاز الى مساحة المقطع A ، لذا فان العلاقة السابقة صحيحة ، بالتعويض في العلاقة (6.35) نحصل على :

$$P = P_o \exp(-mgz/KT) \qquad (6.37)$$

وهي علاقة تبين تغير الضغط مع الإرتفاع حيث يلاحظ أن الضغط يتناقص مع الارتفاع وبشكل أسي • ويمكن بملاحظة العلاقة (6.34) نجد أن:

$$n(Z) = n(0) \exp(-mg/KT) \qquad (6.38)$$

حيث يمثل المقدار ($n(0)$) عدد الجزيئات في واحدة الحجم وعلى ارتفاع $z=0$ • تدعى هذه المعادلة بالاضافة الى المعادلة (6,37) باسم المعادلات البارامترية • وهي تطبق بالطبع على الغازات الواقعة في حجم مغلق وفي درجة حرارة ثابته ،وبالتالي لا يمكن تطبيقها على الغلاف الجوي لانه عبارة عن جملة غير متوازنة حراريا •

6.4 ـ مبدأ التوزع المتساوي للطاقة :

يعتبر مبدأ التوزع المتساوي للطاقة من النتائج المباشرة للاحصاء التقليدي حيث يمكن استنتاجه من احصاء ماكسويل ـ بولتزمان. لنعتبر في البداية جزيئة غاز ذات كتلة m وان طاقة هذه الجزيئة تعطى بالعلاقة :

$$\varepsilon_x = \frac{1}{2} m v_x^2 = \frac{P_x^2}{2m}$$

ان القيمة الوسطى للمقدار ε_x تعطى بالعلاقة :

$$\bar{\varepsilon}_x = \frac{\int \varepsilon_x e^{-\varepsilon_x/KT} d\Gamma}{\int e^{-\varepsilon_x/KT} d\Gamma} \qquad (6.39)$$

حيث $d\Gamma$ عنصر الحجم في الفراغ الطوري السداسي الابعاد، وبما أن ε_x تتعلق بالمقدار P_x فاننا نجري التكامل على هذا المتحول ونعتبر باقي المتحولات ثابته وبالتالي نجد أن :

$$\bar{\varepsilon}_x = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{P_x^2}{2m} \exp\left(-\frac{P_x^2}{2mKT}\right) dP_x}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{P_x^2}{2mKT}\right) dP_x} \qquad (6.40)$$

نفرض ان :

$$U^2 = \frac{P_x^2}{2mKT}$$

وبالتالي نجد بالتعويض ان :

$$\bar{\varepsilon}_x = KT \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-U^2} . U^2 \, dU}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-U^2} \, dU}$$

$$\bar{\varepsilon}_x = \frac{1}{2} KT \qquad (6.41)$$

تعني العلاقة (6.41) أنه في حالة التوازن الحراري وعند درجة الحرارة T ،فان الطاقة ، طاقة كل درجة حرية تساوي $\frac{1}{2}KT$ وهذا هو مبدأ التوزع المتساوي للطاقة ، ويلاحظ أن هذا المبدأ يتحقق بالنسبة للحركة الانسحابية ، حيث يمكن أن نجد بسهولة من أجل الحركة الانسحابية التي تحوي ثلاث درجات ان طاقة كل درجة حرية متساوية وتساوي المقدار المعطى بالعلاقة السابقة. ويمكن التأكد من ذلك بسهولة حيث يجري التكامل بالنسبة للحركة الانسحابية ($v_x, v_y . x_z$)

من $-\infty$ الى $+\infty$ أومن 0 الى $+\infty$. ويتحقق ايضا بالنسبة للحركة التوافقيه البسيطة حيث أن الطاقة الكامنه في الاتجاه x مثلا تعطى بالعلاقة $\varepsilon_x = \frac{1}{2} K'x^2$ حيث K' ثابت القوة . أما بالنسبة لمجال الجاذبية الارضية ، فان مبدأ التوزع المتساوي الطاقة لا يتحقق وذلك لان الطاقة تابعة خطيا للمسافة فقط، كما أنه لا يتحقق للحركة الدورانية أو الاهتزازية او الاثارة الالكترونية . وذلك لان من طبيعة الطاقة المكممة انها ليست تابعا مستمرا وبالتالي لا تكون الطاقة المتوسطة لكل جزيء ولكل درجة حرية هي تابع خطي بسيط لدرجة الحرارة . يمكن القول أنه عندما يمكن التعبير عن طاقة جسيمة ما (أو جزيء ما) بعلاقة تربيعية للاحداثيات او كمية الحركة أو السرعة فان مساهمة هذا الحد (أو هذه الدرجة من الحرية) تكون مساوية $\frac{1}{2} KT$.

مثال : لنعتبر ان لدينا هزازا توافقيا يتحرك في الاتجاه x يملك طاقة يمكن التعبير عنها بالعلاقة :

$$\varepsilon_x = \frac{P_x^2}{2m} + \frac{1}{2} K'x^2 \qquad (6.42)$$

يمكن البرهان ان الطاقة الوسطى لهذا الهزاز تعطى بالعلاقة :

$$\varepsilon_x = \frac{1}{2} KT + \frac{1}{2} KT = KT \qquad (6.43)$$

حيث نلاحظ ان مساهمة كل حد تربيعي من الطاقة يساوي $\frac{1}{2} KT$.

بشكل مشابه لما سبق يمكن ان نجد أن الطاقة الوسطى لجزيئة حرة تتحرك حركة انتقالية تعطى بالعلاقة :

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} KT \qquad (6.44)$$

أما الطاقة الوسطى لهزاز توافقي يتحرك في الفراغ التقليدي فانها تعطى بالعلاقة .

$$\bar{\varepsilon} = 3KT \qquad (6.44)$$

ويمكن للقارىء التأكد من صحة العلاقات السابقة، وذلك باتباع نفس الطريقة المتبعة سابقا . أو يمكن للسهولة مناقشة الامر مع ملاحظة انه من أجل كل حد تربيعي في عبارة الطاقة على أنه يمثل درجة حرية واحدة وبالتالي فان كل درجة حرية تملك طاقة وسطى مقدارها $\frac{1}{2}$ KT بحيث أن كل درجة حرية تكون مستقلة عن غيرها.

مثال :

لنأخذ جزيئا غراميا من جسم صلب يحوي على N_O ذرة، ويمثل N_O عدد آفوكادرو، اذا اعتبرنا أن كل ذرة عبارة عن هزاز توافقي يتحرك في الفراغ التقليدي الثلاثي الابعاد، فيكون عدد درجات الحرية الكلية يساوي $6N_O$ ، وبالتالي فان الطاقة الوسطى لهذا الجزيء الغرامي في الدرجة T ستكون :

$$U = 6N_O \cdot \frac{1}{2} KT$$

$$U = 3 RT$$

وبالتالي فان السعة الحرارية ستكون مساوية :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 3R \qquad (6.45)$$

$$= 5,94 \text{ cal/°K/gr.atom}$$

وذلك اذا بقي حجم الجسم الصلب ثابتا، ان هذه النتيجة لحساب السعة الحرارية بالاعتماد على مبدأ التوزع المتساوي للطاقة تم

اثباتها بالنسبة لبعض المواد تجريبيا من قبل الباحثان Dulong and Petit وذلك أثناء دراستهما للسعة الحرارية للمعادن ، وهي كما سنرى فيما بعد علاقة صحيحة في الدرجات العالية من الحرارة فقط.

6.5. ـ السعة الحرارية في الغازات :

6.5.A ـ السعة الحرارية في الغازات الاحادية الذره :

ان جزيئات الغاز الاحادي الذرة تتحرك في الفراغ الثلاثي الابعاد التقليدي بحركة انسحابية ، أي سيكون لدينا ثلاثة مركبات للطاقة الحركية الانسحابية ، وهذه المركبات هي التي تساهم في حساب طاقة الغاز وبالتالي في حساب السعة الحرارية . وبما أنه سيكون لدينا ثلاث درجات حرية فان السعة الحرارية للغاز الاحادي الذر ستكون مساوية :

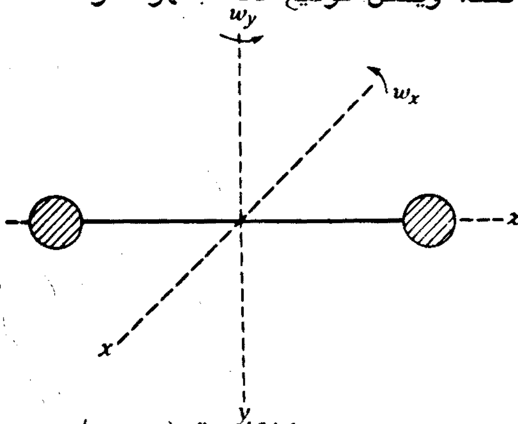
$$C_V = \frac{3}{2} R$$

6.5.B ـ السعة الحرارية في الغازات ثنائية الذرة :

في حالة الغاز ثنائي الذرة سنهمل في دراستنا التأثير المتبادل بين جزيئاته ،وعلى الرغم من ذلك فان السعة الحرارية لهذا الغاز أو للغاز المتعدد الذرات تختلف عن الغاز الاحادي الذرة وذلك لان الغاز المتعدد الذرات يملك طاقة داخلية خاصة به ، وتتكون من الطاقة الدورانية والاهتزازية وكذلك طاقة الاثارة الالكترونية . عند ارتفاع درجة حرارة الغاز المتعدد الذرات ، فان جزء من الطاقة التي يكتسبها الغاز تعمل على زيادة طاقة الحركة الانسحابية للجزيئات ، اما الباقي فانه يوءدي الى زيادة الطاقات الاخرى، تحت اسم الطاقة الداخلية للجزيئات . وحيث أن متوسط الطاقة

الانسحابية يتناسب مع درجة الحرارة ، فان الزيادة في درجة حرارة الغاز المتعدد الذرات تكون أقل مما هو عليه بالنسبة للغاز الاحادي الذرة وذلك لنفس كمية الحرارة المعطاة ،وهذا الامر يعني فيزيائيا ان السعة الحرارية تكون أكبر ويمكن البرهان على ذلك كما يلي :

يملك جزيء الغاز الثنائي الذرة ثلاث درجات حرية ناتجة عن الحركة الانسحابية ، وبالتالي فان الطاقة المرافقة لهذه الحركة تساوي $\frac{3}{2}$ KT ، كما أنه يملك ثلاث درجات حرية دورانية ، الا أن دوران الجزيء الثنائي الذرة حول الخط الذي يمر بين الذرتين سيكون مهملاً لذافان الطاقة الدورانية لهذا الجزيء ستكون مساوية الى KT وذلك لوجود درجتين من الحرية فقط، ويمكن توضيح ذلك بسهولة وذلك بملاحظة الشكل(6.3) اذا كان المحور الذي يصل بين ذرتي الجزيء هو المحورz ، فان الدوران سيكون في اتجاه كل من المحورين x و y وبالتالي يمكن التعبير عن الطاقة الدورانية بالعلاقة :



الشكل رقم(6.3)
الدورانات الممكنة لجزيئة ثنائية الذرة

$$U_r = \frac{1}{2} I_x W_x^2 + \frac{1}{2} I_y W_y^2 \quad (6.46)$$

حيث يمثل كلا من I_x و I_y عزم العطالة حول المحورين x و y على الترتيب ، اما W_x و W_y فيعبران عن السرعة الزاوية في الاتجاهين x و y . وبما أن الطاقة الدورانية تتناسب مع مربع

السرعة الزاوية (أي أن الخاصة التربيعية محققه) فيمكن أن نستنتج وجود درجتي حرية للحركة الدورانية ، وبالمثل فان الحركة الاهتزازية تملك درجتي حرية ، وبالتالي فان الطاقة الداخلية لعدد N من جزيئات الغاز ثنائي الذرة هي :

$$U= \frac{3}{2} NKT + NKT + NKT = \frac{7}{2} NKT$$

$$= \frac{7}{2} nRT \qquad (6.47)$$

ومن أجل جزيء غرامي ،فان الطاقة الداخلية هي :

$$U = \frac{3}{2} RT + RT + RT = \frac{7}{2} RT$$

وبالتالي فان السعة الحرارية :

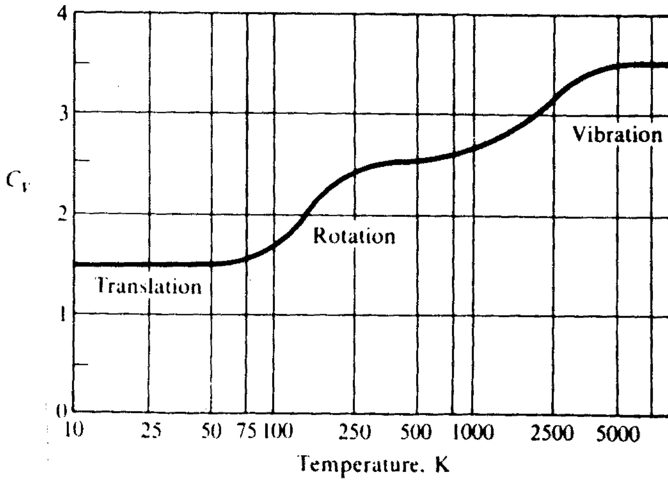
$$C_V= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V= \frac{3}{2} R + R + R$$

$$= \frac{7}{2} R \qquad (6.48)$$

وهي كما نرى عبارة عن مجموع السعات الحرارية الناتجة عن الحركات الانسحابية $C_{V(t)} = \frac{3}{2} R$ والدورانية $C_{V(r)} = R$ والاهتزازية $C_{V(v)} = R$.

تبين تجريبيا اختلاف القيم النظرية عن القيم التي تعطيها النتائج التجريبية للسعة الحرارية . وقد لوحظ هذا الاختلاف في درجات الحرارة المنخفضة والعادية ، ففي درجات الحرارة المنخفضة جدا وهي القيمة 50K وجد أن السعة الحرارية تحت حجم ثابت تساوي الى $\frac{3}{2} R$ ،ومع ارتفاع درجة الحرارة فان السعة الحرارية تزداد

حتى تصل الى القيمة $\frac{5}{2}R$ بجوار الدرجة 300K ، أما في الدرجات المرتفعة جدا من الحرارة فان السعة الحرارية تصل الى القيمة $\frac{7}{2}R$ وذلك كما هو واضح في الشكل (6.4) . ان تفسير هذا الاختلاف



الشكل رقم (6.4)

بين الدراسة النظرية التقليدية والقيمة التجريبية لغاز الهيدروجين الثنائي الذرة والموضحة بالشكل السابق ، انما يعود بالطبع الى عدم صحة الفرضيات التي بنيت عليها النظرية التقليدية وهي أن الطاقة مستمرة وبالتالي فان السعة الحرارية ثابته .

يمكن تفسير النتائج التجريبية بالاعتماد على مفهوم تكميم الطاقة وادخال مفاهيم بلانك واينشتين الكوانتيه . لقد أكدت مفاهيم بلانك وآينشتين على أن الطاقة الدورانية والاهتزازية هي طاقة مكممة وتأخذ قيما متقطعة في الفراغ الطوري، وهذا الامر يؤدي بالضرورة الى نقض احد الشروط المؤدية الى مبدأ التوزع المتساوي للطاقة الذي يعني ضمنا أن الطاقة مستمرة.

اذا لتفسير النتائج التجريبية يمكن اعتماد مفاهيم الميكانيك الكوانتي حيث أن الطاقتين الدورانية والاهتزازية تعطيان بالعلاقتين (2.7)و(2.10) أي :

$$\varepsilon_r = J(J+1)\,\frac{h^2}{8\pi^2 I} \qquad \text{(6.49) الطاقة الدروانية}$$

$$\varepsilon_V = (V+\frac{1}{2})\,h\nu \qquad \text{(6.50) الطاقة الاهتزازية}$$

حيث J و V اعداد صحيحة موجبة أو صفر، وh ثابت بلانك أمـا I فيمثل عزم العطالة الذاتي للجزيء حول مركز ثقله وعمودي على الخط الواصل بين الذرتين • ويمثل ν تواتر الاهتزاز للجزيء• لمعرفة توزع الجزيئات بين حالات الطاقة الممكنة نستخدم تابع التحاص لكل من الحركة الاهتزازية والحركة الدورانية •

ان تابع التحاص للحركة الاهتزازية يعطى بالعلاقة

$$Z_V = \sum_{V=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_V/KT} = \sum_{V=0}^{\infty} e^{-(V+\frac{1}{2})h\nu/KT}$$

$$= \sum_{V=0}^{\infty} e^{-(V+\frac{1}{2})\Theta_V/T} \qquad (6.51)$$

حيث Θ_V درجة الحرارة المميزة للحركة الاهتزازية وتعطى بالعلاقة (5.52) أي :

$$\Theta_V = \frac{h\nu}{K}$$

وجد تجريبيا ان تواتر الاهتزازات للغازات الثنائية الـــذرة يقع في المجال تحت الحمراء ، ويمكن تجريبيا دراسة الاصداروالامتصاص للطيف وتحديد قيمة التواتر وبالتالي حساب قيمة Θ_V باستخـــدام العلاقة (6.52) :

من العلاقة (6.51) نجد أن :

$$Z_V = e^{-\Theta_V/2T}\,[1+e^{-\Theta_V/T}+e^{-2\Theta_V/T}+\ldots\ldots\ldots]$$

$$Z_V = \frac{e^{-\Theta_V/2T}}{1-e^{-\Theta_V/T}} \tag{6.53}$$

وبما أن :

$$N_j = \frac{N}{Z}\,e^{-\varepsilon_j/KT} \tag{6.54}$$

حيث تمثل ε_j في هذه الحالة الطاقة الاهتزازية المعطـــــاة بالعلاقة (6.50) ، وبالتالي فان عدد الجزيئات في آية سويـــة طاقة هي :

$$N_j = N\,\frac{1-\exp(-\Theta_V/T)}{\exp(-\Theta_V/T)}\quad \exp[-(V+\frac{1}{2})\,\Theta_V/T\,]$$

$$= N\exp(-\Theta_V/T)\,[\,1-\exp(-\Theta_V/T]] \tag{6.55}$$

وبوضع $j=0,1,2,\ldots\ldots$ نحصل على عدد الجزيئات في سويـــات

الطاقة المختلفة ، أي :

$$n=0 \longrightarrow N_o = N[1 - \exp(-\theta_V/T)$$

$$n=1 \longrightarrow N_1 = N \exp(-\theta_V/T)\ [1-\exp(-\theta_V/T)\ ]$$

$$n=2 \longrightarrow N_2 = N \exp(-2\theta_V/T)\ [1-\exp(-\theta_V/T]$$

....

....

....

$$n=j \longrightarrow N_j = N \exp(-i\theta_V/T)\ [1-\exp(-\theta_V/T)\ ]$$

نلاحظ أنه من أجل درجات الحرارة المنخفضة حيث $T << \theta_V$ أن جميع الحدود الاسية (النيبريه) تقترب من الصفر،وعند الصفر المطلق نجد أن :

$$N_o = N$$

$$N_1 = N_2 = \ldots\ldots\ldots = N_i = 0$$

وهذا يعني ان جميع الجزيئات موجودة في المستوي الطاقي الصفري وهذا المستوي يملك أدنى سوية للطاقة وهي غير معدومة (لا حظ المعادلة (6.50)) ، وبالتالي فان الطاقة الاهتزازية لهذه السوية تساوي $N(\frac{1}{2} h\nu)$ وهي ادنى سوية للطاقة.

عند أي درجة حرارة اعلى من درجة الصفر المطلق فان بعض سويات الطاقة يمكن أن تملأ ببعض الجزيئات ، وتكون الطاقة الكلية في هذه الحالة :

$$U = \Sigma\, \varepsilon_i\, N_i$$

$$= NK\Theta_V \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{\Theta_V}{T}\right) - 1}\right] \qquad (6.56)$$

وبالتالي فان الطاقة الوسطى للهزاز التوافقي الاحادي يعطى بالعلاقة :

$$\bar{U} = \frac{U}{N} = K\Theta_V \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{\Theta_V}{T}\right) - 1}\right] \qquad (6.57)$$

ويلاحظ آن الطاقة الوسطى للهزاز التوافقي الكوانتي أكثر تعقيدا بالنسبة لدرجة الحرارة مما هو عليه بالنسبة للهزاز التوافقي التقليدي . وهنا يمكن ان نميز الحالتين التاليتين :

أ- في درجات الحرارة المنخفضة جدا حيث يكون $T \ll \Theta_V$ فنجد أن الحد الاسي يصبح كبيرا جدا وبالتالي فان :

$$\bar{U} \simeq \frac{1}{2} K\Theta_V \simeq \frac{1}{2} h\nu \qquad (6.58)$$

ب - في درجات الحرارة المرتفعة حيث يكون $T \gg \Theta_V$ وبالتالي فان الحد الاسي يصبح صغيرا وبالتالي يمكن استخدام التقريب التالي :

$$\exp\left(\frac{\Theta_V}{T}\right) \simeq 1 + \frac{\Theta_V}{T}$$

وبالتالي فان :

$$U \simeq KT \qquad (6.59)$$

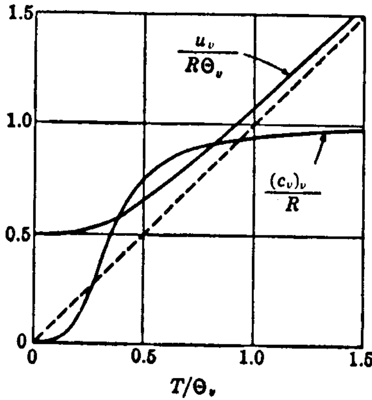
وذلك بعد اهمال الحد $\frac{1}{2}$ فيالمعادلة (6.57).

ويلاحظ أنه في درجات الحرارة المرتفعة ان الطرق التقليدية والكمومية تتفقان في حساب طاقة الاهتزاز .

باستبدال قيمة NK بالمقدار nR في المعادلة (6.56) والتقسيم على n ،نحصل على الطاقة الاهتزازية المولية، وبالتالي فان السعة الحرارية الاهتزازية هي عبارة عن مشتق الطاقة الاهتزازية المولية U_V بالنسبة لدرجة الحرارة عند ثبات الحجم أي :

$$(c_V)_V = R\left(\frac{\Theta_V}{T}\right)^2 \frac{\exp(\Theta_V/T)}{[\exp(\Theta_V/T)-1]^2} \qquad (6.60)$$

ويلاحظ هنا أنه عندما يكون $T \ll \Theta_V$ فان السعة الحرارية تتناقص الى الصفر أما في درجات الحرارة المرتفعة حيث $T \gg \Theta_V$ فان السعة الحرارية تقترب من قيمة R التي تقترحها المفاهيم التقليدية.



الشكل (6.5)

يبين الشكل (6.5) تغيرات المقدار $\frac{U_V}{R\Theta_V}$ و $\frac{(C_V)_V}{R}$ كتابع للمقدار $\frac{T}{\Theta_V}$ (لاحظ ان النسب السابقة ليس لها واحدة)

ان القيمة التقليدية للطاقة الاهتزازية تساوي RT أو $\frac{U}{R\Theta_V} = \frac{T}{\Theta_V}$ ويمثل الخط المتقطع تغيرات $\frac{U}{R\Theta_V}$ كتابع لـ $\frac{T}{\Theta_V}$. ويلاحظ أنه عبارة عن خط مستقيم ميله يساوي الواحد، وهو يتناسب مع السعة الحرارية التقليدية. ويلاحظ من الشكل ان القيم التقليدية تقترب من القيم الكمومية في درجات الحرارة المرتفعة.

بالنسبة للحركة الدورانية لغاز ثنائي الذرة فان تابع التحاص ،يعطى بالعلاقة (5.20) .

وحيث Θ_V درجة الحرارة المميزة للحركة الدورانية تعطى بالعلاقة (5.18) :

$$\Theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 IK} \qquad (6.61)$$

يبين الجدول درجات الحرارة المميزة Θ_V وΘ_r لبعض الجزيئات ثنائية الذرة حيث يلاحظ أن $\Theta_V > \Theta_r$ ، يلاحظ من الجدول أن أكبر قيمة لدرجة الحرارة المميزة Θ_r هي لغاز الهيدروجين ثنائي الذرة وذلك كما هو متوقع حيث Θ_r تتناسب عكسا مع I الذي يمثل عزم العطالة

	Θ_V °K	Θ_r °K
H_2	6140	85,5
OH	5360	27,5
HCl	4300	15,3
CO	3120	2,77
NO	2740	2.47
O_2	2260	2,09
Cl_2	810	0,347
Br_2	470	0,117
K_2	140	0.081

الجدول (6.1)
درجات الحرارة المميزة للحركتين الاهتزازية والدورانية

لجـــــزيء الـهيدروجين وهو اصغر من الـجزيئـات الاخرى ،يلاحظ أنـــه من أجل الجزيئـات الـتي تحوي ذرة هيدروجين واحدة فقط فـــان ذرة الحرارة المميزة تكون قريبة من $20°K$ ، وكذلك نلاحظ ان درجـــات الحرارة المميزة للحركة الـدورانية من أجل الجزيئـات الاخرى أقـل مـن ذلك بكثير، وبالتالي يمكن القول أنه باستثنـاء درجـات الحرارة T المنخفضة جدا فان درجة الحرارة T ستكون أكبر بكثير مـن Θ_r ، وعندما تكون Θ_r اكبر بكثير من T فان تأثير الحركة الاهتزازيـــة والـدورانية مهمل وتكون جزيئـات الغاز في سويات الطاقة الدنيـــا . ينتج عن ذلك أن الطاقة الكلية للجزيئات(او الطاقة الداخليـــة) تعزى الى الطاقة الناتجة عن الحركة الانسحابية فقط. كمـــا أن الطاقة الصفرية ($V=0$) في الحركة الاهتزازية والـتي لا تتعلق بدرجة الحرارة لا تشارك في حساب السعة الحرارية . عند ارتفاع درجة الحرارة حتى قيم من رتبة Θ_r فان بعض الجزيئات يمكن أن تثار حراريا وتشغـل سويات طاقة اعلى من السابق بحيث يمكن ان تمتلك طاقة قريبة مـــن الطاقة الدورانية الناتجة عن الحركة الدورانية وبالتالي فانهـــا تشارك في حساب السعة الحرارية وهكذا من أجل الحركة الاهتزازيـــة التي تظهر مشاركتها عند ارتفاع درجة الحرارة الى قيم تفوق درجـــة الحرارة المميزة للحركة الاهتزازية .

في مناقشتنا السابقة لم نأخذ بعين الاعتبار أية مشاركـــــة لسويات الطاقة الالكترونية الناتجة عن حركة الاثارة الالكترونيـــة في حساب السعة الحرارية ذلك لان درجة الحرارة المميزة لهذه الحركـة مرتفعة جدا، فعلى سبيل المثال في غاز الهيدروجين تصل قيمة Θ_e الى:

$$\Theta_e = \frac{\varepsilon_{e_1}}{K} = 118000 \ ^\circ K \qquad (6.62)$$

حيث ε_{e_1} هي طاقة السوية الاولى الالكترونية ، وفي غـــــاز الاوكسجين فان $\Theta_e = 11000 \ ^\circ K$ وهي من اخفض القيم التي تأخذهـــا درجة الحرارة المميزة للاثارة الالكترونية في الجزيئـــات الثنائيـة الذرة من النوع الواحد.وبالتالي من هذه القيم المرتفعة جدا لـΘ_e فان مساهمة الطاقة الالكترونية الناتجة عن الاثارة الالكترونيـــةلا تظهر الا في الدرجات المرتفعة جدا وبالتالي يمكن اهمالها. ومـــن الجدير بالذكر هنا أن جزيئات أول أكسيد الكربون NO تملك قيمةلـΘ_e اقل بكثير مما هي عليه في حالة الجزيئات الاخرى ، الا أن هـــذه الحالة تعتبر نادرة وغير عادية.

ان دراسة أكثر عمقا تتطلب أخذ بعض الامور التي كنـــا قد اغفلنا ذكرها وذلك بغية التبسيط هي :

- اعتبرنا أثناء الدراسة أن جزيئات الغاز الثنائية الـذرة متماثلـــة.
- لم نأخذ بعين الاعتبار انطباق سويات الطاقة الدورانية.
- الارتباط بين حالات الاهتزاز والدوران بين الجزيئات، حيـــث اعتبرنا أن الحركات الاهتزازية والدورانية للجزيئات تحدث بشكل مستقل عن الاخر .
- افترضنا ان الحركة الاهتزازية هي حركة هزاز توافقي بسيط .

وعلى كل حال فان الدراسة النظرية الدقيقة للسعة الحرارية تتطلب الخوض في رياضيات معقدة تقع خارج نطاق هذا المقرر ويمكن بواسطتها تفسير القياسات التجريبية الضوئية لقيم السعة الحرارية الدقيقة التي هي بالطبع اكثر دقة من الطرق التقليدية في قياس السعة الحرارية .

6.6 ـ غاز ماكسويل ـ بولتزمان ذو سويتي الطاقة :

تنطبق هذه الحالة على الكثير من الجمل الفيزيائيةذات الطاقة المكممة في درجات الحرارة المنخفضة . حيث يكون لهذه الجمل خصائص ترموديناميكية قريبة جدا من خصائص الجملة ذات سويتي الطاقة ويظهر هذا التشابه جليا عندما يكون عدد الجسيمات في سويات الطاقة الاعلى من السوية الثانية قليل جدا بالمقارنة مع عدد الجسيمات في السويتين الاولى والثانية .

لنفرض ان الجسيمات غير متبادلة التأثير فيما بينها وتخضع لتوزع ماكسويل ـ بولتزمان التقليدي . اذا رمزنا ب N الى العدد الكلي للجسيمات في الجملة المدروسة وكان n عبارة عن عدد الجسيمات في السوية الثانية فان عدد الجسيمات في السوية الاولى سيكونمساويا $N-n$. وبفرض ان ε_1 وε_2 تمثل طاقة السويتين الاولى والثانية على الترتيب حيث أن السوية الثانية هي السوية الطاقية المثارة التي من أجلها $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$. بالاعتماد على توزع ماكسويل ـ بولتزمان يمكن ان نكتب :

في السوية الاولى $N-n=g_1\exp(\mu-\varepsilon_1)/KT$

في السوية الثانية $n= g_2 \exp (\mu-\varepsilon_2) /Kt$

لنفرض ان سويات الطاقة غير متطابقة فنجد أن :

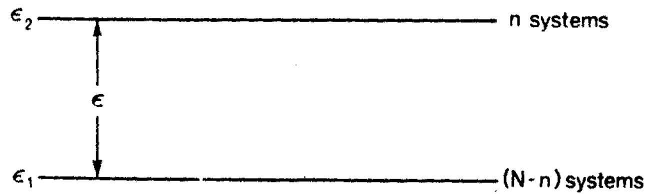
$$\frac{N-n}{n} = \exp (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) /KT$$

وبالتالي فان :

$$n= \frac{N}{1+ \exp(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/KT} .$$

$$= \frac{N}{1+\exp(\varepsilon/KT)}$$

حيث $\varepsilon=\varepsilon_2 - \varepsilon_1$ يمثل طاقة المجال المحصور بين سويتي الطاقة (1) و(2) كما هو موضح بالشكل (6.6)• وبما أن الطاقة الكلية للجملة هي عبارة عن مجموع طاقتي السوية الاولى والثانية•



الشكل رقم(6.6)

يبين توزع الجسيمات في سويتي الطاقة (1) و(2)•

أي :

$$U = n \varepsilon_2 + (N-n) \varepsilon_1$$

$$= N\varepsilon_1 + \frac{N\varepsilon}{1+\exp\left(\frac{\varepsilon}{KT}\right)}$$

وبالتالي يمكن حساب السعة الحرارية عند حجم ثابت وذلك باشتقاق المعادلة السابقة مع ملاحظة أن ε_1 و ε_2 وكذلك ε عبارة عن ثوابت فنجد :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{N\varepsilon^2}{KT^2} \frac{\exp(\varepsilon/KT)}{\left[1+\exp\left(\frac{\varepsilon}{KT}\right)\right]^2} \qquad (6.63)$$

اذا فرضنا ان $\Theta = \frac{\varepsilon}{K}$ فبالتعويض في المعادلة السابقة نجد أن :

$$C_V = NK\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 \frac{\exp(\Theta/T)}{\left[1+\exp\left(\frac{\Theta}{T}\right)\right]^2} \qquad (6.64)$$

يبين الشكل (6.7) تغيرات السعة الحرارية بدلالة $\frac{\Theta}{T}$ وهو مقدار ليس له واحدة. ويلاحظ من الشكل أن السعة الحرارية تملك قيمة عظمى مساوية $0,45NK$ تقريبا عند القيمة $\Theta/T = 2,5$ ، ويلاحظ أن السعة الحرارية تنعدم من أجل درجات الحرارة التي تتناقص الى الصفر أو الى اللانهاية.

لنفرض الان وجود انطباق في سويات الطاقة بحيث يمثل g_1 الانطباق في السوية الاولى ذات الطاقة $\varepsilon_1 = 0$ و g_2 الانطباق في السوية الثانية التي طاقتها $\varepsilon_2 = \varepsilon$ ، بالاعتماد على توزع ماكسويل-بولتزمان

يمكن أن نكتب أن :

$$N = g_1 \exp(\frac{\mu}{KT}) + g_2 \exp(\frac{\mu - \varepsilon}{KT})$$

$$\exp(\frac{\mu}{KT}) = \frac{N}{g_1 + g_2 e^{-\varepsilon/KT}} \qquad (6.65)$$

وبالتالي فان عدد الجسيمات في السوية الاولى ذات الطاقة $\varepsilon = 0$ يعطى بالعلاقة :

$$N - n = \frac{N}{g_1 + g_2 \exp(-\frac{\varepsilon}{KT})}$$

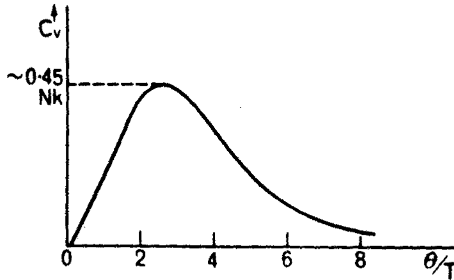
وعدد الجسيمات في السوية الثانية ذات الطاقة ε يعطى بالعلاقة :

$$n = N \frac{g_2 \exp(-\frac{\varepsilon}{KT})}{g_1 + g_2 \exp(-\frac{\varepsilon}{KT})}$$

وبالتالي فان الطاقة الداخلية للجملة بكاملها تعطى بواسطة العلاقة :

$$U = n\varepsilon = \frac{N \varepsilon g_2 \exp(-\frac{\varepsilon}{KT})}{g_1 + g_2 \exp(-\frac{\varepsilon}{KT})}$$

$$U = \frac{N \varepsilon g_2}{g_1 \exp(\frac{\varepsilon}{KT}) + g_2} \qquad (6.66)$$



الشكل رقم(6.7)

تغيرات السعة الحرارية بدلالة المقدار $\frac{\Theta}{T} = \frac{\varepsilon}{KT}$

للحصول على السعة الحرارية تشتق العلاقة الاخيرة فنجد أن :

$$C_V = \frac{KN\, g_1 g_2\, (\varepsilon/KT)^2 \exp(\varepsilon/KT)}{[\, g_1 \exp(\varepsilon/KT) + g_2\,]^2} \qquad (6.67)$$

نلاحظ أنه عندما $T \longrightarrow 0$ أن $C_V \longrightarrow 0$ وذلك بعد ازالة عـــدم التعيين باستخدام قاعدة اوبيتال ، وكذلك عندما $T \longrightarrow \infty$ نجد أن $C_V \longrightarrow 0$ أيضا ، وبالتالي فان السعة الحرارية لا بد وأن تملك نهاية عظمى عند درجة حرارة ما ، نرمز لها بالرمز T_m وهي الدرجة التـــي تقابل النهاية العظمى لـ C_V أي لـ $(C_V)_m$.

يمكن الحصول على القيمة T_m الموافقة للقيمة العظمى للسعة الحرارية باشتقاق العلاقة (6.57) ومساواة الناتج بالصفر حيث نجد أن :

$$T_m = \frac{\varepsilon/K}{Ln(\frac{g_1}{g_2})} \qquad (6.68)$$

وذلك من أجل الحالة التي من أجلها $Ln \frac{g_1}{g_2} >> 1$ وبالتالي يمكن أن نلاحظ الحالتين التاليتين :

أ- من أجل درجات الحرارة التي تحقق الشرط $T<T_m$ يكون القسم الاعظمي من الجسيمات في السوية الاولى .

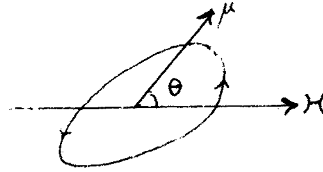
ب- ومن أجل $T>T_m$ يصبح توزع الجسيمات على السويتين قريبا من التوزع المنتظم.

وبالتالي فان الدرجة T_m أوبالقرب منها يحصل انتقال مكثف للجسيمات من السوية الاولى الى السوية الثانية، وعندما يتحقق الشرط السابق $Ln \frac{g_1}{g_o} >> 1$ فان الدرجة T_m تقابل درجة الحرارة التي يكون عندها القسم الاعظمي من الجسيمات قد انتقل الى سوية الطاقة الثانية وبالتالي فان $n>>N-n$.

6.7 - نظرية التمغنط

بالاعتماد على بنية المادة ونتيجة لحركة الالكترونات في الجزيء فان هذا الجزيء يملك عزما دورانيا وآخر مغناطيسيا.
عند تطبيق حقل مغناطيسي خارجي على مادة قابلة للتمغنط فان متجهة العزم المغناطيسي لكل جزيء (أو ذرة) تدور حول متجهة التحريض

الخارجي المطبق كما هو موضح بالشكل (6.8) ويلاحظ أن العزم



الشكل رقم(6.8)

الذي يوءثر به الحقل لا يوءدي بذاته الى تنظيم العزوم المغناطيسية للجزيئات مع الحقل الخارجي الذي قد يوءدي الى حدوث ظاهرة التمغنط، وحتى لو كانت الطاقة الكامنة في نهايتها الصغرى . ان التصادمات الجزيئية والتي توءدي الى اعادة توزيع الطاقة في المادة هي في الحقيقة المسوءولة عن توجيه العزوم المغناطيسية ، الا أنه ليس من الضروري أن تتفق جميع الجزيئات في الاتجاه الذي تكون فيه الطاقة الكامنة المغناطيسية في نهايتها الصغرى(حيث تكون متجهات العزوم متوازية) .

تعتمد قابلية التمغنط في المواد بشكل عام على درجة الحرارة، ويمكن أن نتوقع أنه كلما ارتفعت درجة الحرارة ،كان من الصعب ترتيب العزوم المغناطيسية للجزيئات في اتجاه الحقل المغناطيسي H وجد كوري Kurie عام 1895 ان التمغنط M يعطى بالعلاقة :

$$M = C \frac{H}{T} \qquad (6,69)$$

حيث C ثابت يدعى باسم ثابت كوري ،و $\mathcal{H}$ هي شدة الحقل المغناطيسي الخارجي الممغنط للمادة. تدعى العلاقة (6.69) باسم قانون كوري حيث يلاحظ ان M تتناسب تناسبا طرديا مع $\mathcal{H}$ بلا حدود أي بدون الوصول الى حالة الاشباع أو الحالة الحدية التي من أجلها تصبح جميع العزوم المغناطيسية للجزيئات في اتجاه الحقل $\mathcal{H}$. لذا فان علاقة كوري غير منطقية ويعتريها بعض الاخطاء التي لم تدعمها التجربة والمنطق الفيزيائي . هذا الامر دعا الباحث لانجفين Langenvien عام 1905 الى وضع نظريته حيث أعتبر عينة ما من الغاز الذي يملك كل جزيء منه عزما مغناطيسيا μ . فعند تطبيق حقل مغناطيسي عامل تحريضه B ، فان العزم المغناطيسي للجزيء الواحد يمكن أن يصنع الزاوية θ بين الحقل المغناطيسيو μ . ويكون العزم المغناطيسي الناتج عن تأثير الحقل المغناطيسي المطبق على الجزيء تتناسب مع المقدار $\mu B\sin\theta$ أي :

$$\gamma = + \mu B \sin \theta$$

وبالتالي فان العمل اللازم لتدوير الجزيء بزاوية قدرها $d\theta$ يعطى بالعلاقة :

$$dW = \gamma \, . d\theta = + \mu B \sin\theta \, d\theta$$

أي أن مقدار الزيادة في الطاقة المغناطيسية الكامنة سيكون مساويا العمل dW ، أي :

$$d \varepsilon_p = \mu \, . \, B \sin\theta \, d\theta$$

ويكون الفرق في الطاقة الكامنة الكلية عندما تتغير الزاوية من θ_1 الى القيمة θ_2 هو :

$$\varepsilon_{P_2} - \varepsilon_{P_1} = \mu B \int_{\theta_1}^{\theta_2} \sin\theta . d\theta$$

$$= \mu B \ (\cos \Theta_1 - \cos\Theta_2)$$

يلاحظ من الشكل آنه عندما تكون $\Theta_1 = \pi/2$ فان $\varepsilon_{P_1} = 0$ وعندما تكون $\Theta_2 = \Theta$ فان $\varepsilon_{P_2} = \varepsilon_P$ وتصبح العلاقة الاخيرة بالشكل :

$$\varepsilon_P = - \mu \ B \ \cos\Theta \qquad (6.70)$$

لنفرض ان $u = -\cos\Theta$ و $x = \frac{\mu B}{KT}$ وبالتالي فان تابع التحاص يعطى بالعلاقة ؛

$$Z = \ \Sigma \ \exp(-\mu Bu/KT) = \ \Sigma \ \exp(-xu)$$

وبالاعتماد على النظرية الكلاسيكية يمكن الانتقال من صيغة المجموع الى صيغة التكامل وذلك باعتبار ان Θ أو u عبارة عن تابع مستمر، وبما أن H يمثل عنصر الحجم في الفراغ الطوري ويجعل $du = H$ فيمكن أن نكتب تابع التحاص بالشكل :

$$Z = \frac{1}{H} \int_{-1}^{+1} \exp(-xu) du$$

حيث أن حدود Θ هي من 0 الى π وبالتالي فان حدود u هي من -1 الى $+1$.

باجراء التكامل السابق نجد أن :

$$Z = \frac{1}{H} \ \frac{2\sinh x}{x} \qquad (6,71)$$

وبالتالي نجد ان عدد الجزيئات في واحدة الحجم dn_u التي عزومها المغناطيسية تضنع زاوية قدرها Θ مع اتجاه الحقل الخارجي تكون :

$$dn_u = \frac{nx}{2\sinh x} \exp(-xu)\, du \tag{6.72}$$

ان كل جزيء من هذه الجزيئات يملك مركبة عزم مغناطيسي في اتجاه الحقل هي :

$$\mu\cos\Theta = -\mu\, u$$

وبالتالي فان M تعطى بالعلاقة :

$$M = \int -\mu u\, dn_u \tag{6.73}$$

$$= -\frac{n\mu x}{2\sinh x} \int_{-1}^{+1} u \exp(-xu)\, du$$

$$= n\mu \left(\coth x - \frac{1}{x}\right) \tag{6.74}$$

$$= n\mu \left(\coth \frac{\mu B}{KT} - \frac{KT}{\mu B}\right) \tag{6.75}$$

$$= n\mu\, L(x) \tag{6.76}$$

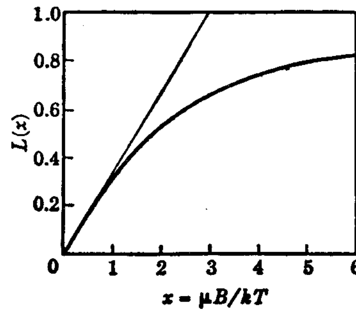
يدعى $L(x)$ باسم تابع لانجفين Langevin function

ويمثل الشكل(6.9) تغيرات هذا التابع بدلالة x ، لنبحث الان حدود القيم في المعادلة(6.74) أو(6.75) الناتجة عنها بعد

تبديل قيمة x بما تساويها وذلك في الحالتين التاليتين :

أ- في الحقول العالية ودرجات الحرارة المنخفضة حيث يكون $x>>1$ وبالتالي فان $\coth x \cong 1$ ويمكن اهمال الحد الثاني حيث $1/x << 1$ فنجد :

$$M = n\,\mu \qquad (6.77)$$



الشكل رقم (6.9)

ب- في الحقول الصغيرة (أي الضعيفة) ودرجات الحرارة العالية يكون :

$$x << 1 \longrightarrow \coth x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3}$$

وبالتالي فان :

$$M = \frac{n\mu^2 B}{3KT} = \left(\frac{n\mu^2\,\mu_o}{3K}\right)\frac{H}{T} \qquad (6.78)$$

حيث $B=\mu_o H$ وذلك في معظم المواد الممغنطة . يلاحظ ان العلاقة السابقة هي عبارة قانون كوري المعطاة في العلاقة (6.69) حيث أن ثابت كوري يساوي :

$$C = \frac{n\mu^2\mu_o}{3K} \qquad (6.69)$$

وبالتالي فان نظرية لانجفين تنقلب الى قانون كوري في الحقول الضعيفة ودرجات الحرارة العالية. وعلى كل حال فان نظرية لانجفين تتنبأ بأن المادة الممغنطة يمكن أن تصل الى حالة الاشباع في حالة الحقول المغناطيسية المرتفعة ودرجات الحرارة المنخفضة وذلك كما هو واضح في الشكل (6.9) حيث نجد أن تابع لانجفين يصل الى حالة الاشباع في الشرط السابق ،ويمثل الخط المستقيم علاقة كوري .

استطاعت النظرية الكوانتيه أن تصحح نظرية التمغنط من خلال المفهومين التاليين :

أ- ينشأ العزم المغناطيسي لجزيء المادة من خلال توزيع الالكترونات في الجزيء.

ب - ان العزم المغناطيسي لجزيء المادة لا يمكن أن يأخذ أي قيمة ممكنة أو أي اتجاه ، بل انه يأخذ عدد محدد من الاتجاهات المسموح بها وهذا ما يعرف باسم تكميم الفضاء أو تكميم الاتجاهات Space quantization .

جرت عدة محاولات تجريبية بغية تحقيق علاقات التمغنط النظرية ، ولعل أهمها تلك التي قام بها كل من شتيرن وجيرلاش stern and Gerlach ويبين الشكل(6.10) تجربتهما الشهيرة ،حيث يتم دخول بخار معدن الفضة بين قطبي مغناطيس ،وهذا الامر يؤدي الى انحراف مجموعة من الجزيئات في اتجاه الحقل

المغناطيسي ومجموعة أخرى في الاتجاه المعاكس وتم اختيار الفضة بسبب أن جزيئات الفضة يمكن أن تنحرف فقط في أحد الاتجاهين (أي اتجاه الحقل المغناطيسي او في الاتجاه المعاكس) وبالتالي يمكن معرفة عدد الجزيئات المنحرفة في كلا الاتجاهين . فاذا فرضنا ان طاقة الجزيء المنحرف في اتجاه الحقل هي ε_1 وطاقة الجزيء المنحرف في الاتجاه المعاكس هي ε_2 حيث :

$$\varepsilon_1 = -\mu B \quad , \quad \varepsilon_2 = \mu B$$

وبما أنه يوجد اتجاهان فقط فهذا يعني انه يوجد حالتان فقط للطاقة ، وبالتالي فان تابع التوزع (تابع التحاص) يعطى بالعلاقة :

$$Z = e^{x} + e^{-x} = 2 \cosh x \tag{6.80}$$

أي أن عدد الجزيئات في واحدة الحجوم في الحالتين السابقتين هو :

$$n_1 = \frac{n}{2} \frac{e^{x}}{\cosh x}$$

$$n_2 = \frac{n}{2} \frac{e^{-x}}{\cosh x}$$

وبالتالي فان التمغنط الكلي M يعطى بالعلاقة :

$$M = n_1 \mu - n_2 \mu = (n_1 - n_2) \mu$$

الشكل رقم (6.10)

تجربة شتيـــــرن وجيـــــرلاش

حيث يمثل $n_1\mu$ التمغنط في الاتجاه الموازي لـ B و$n_2\mu$ يمثـل التمغنط في الاتجاه المعـاكس • من العلاقة الاخيرة نجد بعد تبديل قيم n_1 و n_2 بما يساويهما ان :

$$M = n\mu \frac{e^{x} - e^{-x}}{2\cosh x} = n\mu \frac{2\sinh x}{2\cosh x}$$

$$= n\mu \tanh x$$

$$= n\mu \tanh \frac{\mu B}{KT} \qquad (6.81)$$

يمكن مقارنة هذه العلاقة مع العلاقة (6.78) ،عندما يكـــون $\mu B/KT >> 1$ نجد أن $\tanh \mu B/KT = 1$ وبالتالي نجد أن :

$$M = n\mu \qquad (6.82)$$

وهذا يحدث بالطبع في درجات الحرارة المنخفضة حيث نصل الى حالة الاشباع. اما في درجات الحرارة المرتفعة جدا فيكون :

$$\mu B/KT \ll 1 \longrightarrow \tanh \frac{\mu B}{KT} \simeq \frac{\mu B}{KT}$$

وبالتالي فان التمغنط M يعطى بالعلاقة :

$$M = \frac{n\,\mu^2\,\mu_o}{K}\,\frac{\mathcal{H}}{T} \qquad (6.83)$$

وهي عبارة عن قانون كوري في المجال الذي تكون من أجله الحقول ضعيفة ودرجات الحرارة عالية ويلاحظ ان ثابتة كوري في هذه الحالة هي :

$$C = \frac{n\mu^2\,\mu_o}{K} \qquad (6.84)$$

وهي أكبر بثلاث مرات مما تتوقعه النظرية التقليدية (قارن بين العلاقتين (6.79)و(6.84)) . ان المعادلة (6.81) لها نفس الشكل الذي لاحظناه في دراسة لانجفين الا أن ميل الخط المستقيم في المنطقة الخطية من الشكل (6.10) أكبر بثلاث مرات.

* *

*

الفصل السابع

تعيين الوسيط α في الاحصاءات الكوانتية

7.1 – مقدمة :

وجدنا في الفصل الثالث (3.8.A) أن قوانين التوزع في الاحصاءات الكوانتية تعطى بالعلاقة :

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \frac{\varepsilon_i}{KT}} \pm 1} \qquad (7.1)$$

حيث تؤخذ اشارة الزائد في احصاء فيرمي – ديراك واشارة الناقص في احصاء بوزه – اينشتاين . وقد بينا في الفقرة 4.4.B ان قيمة الوسيط β لاتتغير مهما كان الاحصاء المستخدم وتساوي دوما القيمة 1/KT ، في حين ان قيمة الوسيط α تختلف باختلاف الاحصاء المستخدم .

في احصاء بوزة اينشتاين يجب ان تكون α بالضرورة موجبة أو معدومة لان الكميات g_i, ε_i, N_i هي مقادير موجبة وبالتالي يجب

ان يكون e^{α} مساويا أو أكبر من الواحد .

على العكس من ذلك ، في احصاء فيرمي ـ ديراك ، يمكن أن تأخذ α اية قيمة بين $-\infty$ و $+\infty$ لانه مهما كانت هذه القيمة فان الكميات ε_i, g_i, N_i تبقى كميات موجبة .

عندما $\alpha \longrightarrow \infty$ فان :

$$N_i \sim g_i \, e^{-\alpha - \frac{\varepsilon_i}{KT}}$$

وبالتالي تُرد الاحصاءات الكوانتية الى احصاء ماكسويل ـ بولتزمان . وبا لأخذ بعين الاعتبار قيم α فاننا سنصطلح على مايلي :

	$\alpha \longrightarrow -\infty$	$\alpha = 0$	$\alpha \longrightarrow \infty$
احصاء بوز اينشتاين	مستحيل	غاز منطبق بصورة كلية	غاز ماكسويل ـ بولتزمان
احصاء فيرمي ـ ديراك	غاز منطبق بصورة كلية		

وتتعين قيمة α بنفس الطريقة التي اتبعناها في احصاء ماكسويل بولتزمان (فقرة 4.4.A) الا أن صعوبات رياضية تعترضنا وتتعلق بشكل قوانين التوزع الكوانتية تجعل من المستحيل ان نجرى حساب قيمة هذا الوسيط α بشكل واحد مما يقتضي ان نحدد الحالات الخاصة التي نعين من أجلها هذه القيمة .

7.2 ـ دراسة غاز البوزونات أوالفرميونات في الحركة الانسحابية الثلاثية الابعاد :

بشكل عام تصادفنا الحركة الانسحابية فقط دون غيرها .

في الواقع تخضع الجزيئات ،بوزونات أوفرميونات ،الى احصاء ماكسويل ـ بولتزمان ماعدا عند درجات الحرارة المنخفضة جداً حيث تدوم الحركة الانسحابية وحدها . وكذلك الامر بالنسبة للفوتونات والالكترونات والتي هي بوزونات وفرميونات على الترتيب اذ لايوجد لها سوى حركة انسحابية .

وجدنا في الفصل الخامس (علاقة 5.69) ان عدد سويات الطاقة الانسحابية يساوي :

$$dg = \frac{4 \pi mV}{h^3} (2m\varepsilon)^{1/2} d\varepsilon$$

حيث m كتلة الجسيمة ، V الحجم الكلي الذي تشغله ، ε طاقة الحركة الانسحابية لها .

يمكن استخراج قيمة α من العلاقة $N = \sum_i N_i = \int dN$ باستخدام العلاقات :

$$dN = \frac{dg}{e^{\alpha + \frac{\varepsilon}{KT}} \pm 1} \qquad (7.2)$$

و

$$Z_t = \frac{V}{h^3} (2 \pi mKT)^{3/2} \qquad (7.3)$$

أي :

$$N = \frac{4\pi\ mV}{h^3} \int_0^\infty \frac{(2m\varepsilon)^{1/2} d\varepsilon}{e^{\alpha + \frac{\varepsilon}{KT}} \pm 1} \qquad (7.3)$$

وبفرض $x = \frac{\varepsilon}{KT}$ تأخذ هذه العلاقة الشكل :

$$N = \frac{2Z_t}{\pi^{1/2}} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}\ dx}{e^{\alpha + x} \pm 1} \qquad (7.4)$$

حيث تعود اشارة الزائد الى احصاء فيرمي ـ ديراك واشارة الناقص الى احصاء بوزة ـ اينشتاين .

ليس لهذا التكامل قيمة جبرية . وفي الحالة الخاصة من احصاء ماكسويل ـ بولتزمان الذي سبق وعينا قيمة α فيه نأخذ العلاقة (7.4) الشكل البسيط التالي :

$$N = \frac{2Z_t}{\pi^{1/2}}\ e^{-\alpha} \int_0^\infty x^{1/2}\ e^{-x}\ dx = e^{-\alpha} Z_t$$

$$e^{-\alpha} = \frac{Z_t}{N} \qquad (7.5)$$

تدخل هذه التكاملات بشكل طبيعي في علاقات التوابع الترموديناميكية فالطاقة الداخلية مثلا تعطى بالعلاقة :

$$U = \sum_i N_i \varepsilon_i = \int \varepsilon\ dN = \frac{2Z_t KT}{\pi^{1/2}} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}\ dx}{e^{\alpha + x} \pm 1} \qquad (7.6)$$

ولهذه التكاملات عبارة تقريبية في بعض الحالات الخاصة .

7.2.A ـ حالة الانطباق الضعيف :

نسمي غازا ما بأنه "ضعيف الانطباق" الغاز الذي تكون من اجله قيمة الكمية e^{α} اكبر من الواحد بكثير .

في هذه الحالة يمكن نشر المقدار $(e^{\alpha+x} \pm 1)^{-1}$ في سلسلة لان x موجب والسلسلة تكون متقاربة :

$$(e^{\alpha+x} \pm 1)^{-1} = e^{-(\alpha+x)} \mp e^{-2(\alpha+x)} + e^{-3(\alpha+x)} \mp e^{-4(\alpha+x)} = \\ = \sum_{m=1}^{m=\infty} e^{-m(\alpha+x)} (\mp 1)^{m+1}$$

ومنه :

$$\Gamma_K(\alpha) = \int_0^{\infty} x^K \sum_{m=1}^{m=\infty} e^{-m(\alpha+x)} (\mp 1)^{m+1} \, dx$$

عندها يرد التكامل الى مجموع لتوابع Γ :

$$\frac{\Gamma(K+1)}{m^{K+1}} = \int_0^{\infty} x^K e^{-mx} \, dx = \frac{1}{m^{K+1}} \int_0^{\infty} u^K e^{-u} \, du \qquad (7.7)$$

وقدبينا في الملحق(III) قيم هذا التكامل :

في الحالة الخاصة عندما $K=\frac{1}{2}$ فان العلاقة الاخيرة(7.7) تقودنا الى العلاقة التالية للكمية N/Z_t :

$$\frac{N}{Z_t} = \frac{Z}{\pi^{1/2}} \left[e^{-\alpha} \int_0^{\infty} e^{-x} x^{1/2} dx \pm e^{-2\alpha} \int_0^{\infty} e^{-2x} x^{1/2} dx + e^{-3\alpha} \int_0^{\infty} e^{-3x} x^{1/2} dx \pm \cdots\cdots\cdots \right]$$

ولكن :

$$\int_0^\infty x^{1/2} \, e^{-ax} \, dx = \frac{\pi^{1/2}}{2} \, \frac{1}{a^{3/2}}$$

ومنه :

$$\frac{N}{Z_t} = e^{-\alpha} \mp \frac{1}{2^{3/2}} e^{-2\alpha} + \frac{1}{3^{3/2}} e^{-3\alpha} \mp \frac{1}{4^{3/2}} e^{-4\alpha} + \frac{1}{5^{3/2}} e^{-5\alpha} \ldots]$$

$$\frac{N}{Z_t} = e^{-\alpha}(1 \mp \frac{1}{2^{3/2}} e^{-\alpha} + \frac{1}{3^{3/2}} e^{-2\alpha} \mp \ldots\ldots\ldots\ldots) \qquad (7.8)$$

فاذا كانت الكمية e^{α} كبيرة بشكل كاف فان $e^{-m\alpha}$ لان $e^{\alpha} \to Z_t/N$ تصبح مهملة أمام الواحد وبالتالي يمكن الاستعاضة عن $e^{-\alpha}$ بالمقدار $\frac{N}{Z_t}$ داخل القوسين في العلاقة (7.8) ومنه نجد :

$$\frac{N}{Z_t} = e^{-\alpha}[1 \mp \frac{1}{2^{3/2}} \frac{N}{Z_t} + \frac{1}{3^{3/2}} (\frac{N}{Z_t})^2 \mp \ldots\ldots]$$

تسمح لنا العلاقة (6.9) بتعيين قيمة α اذن من أجل الغازات ضعيفة الانطباق .

7.2.B ـ حالة الانطباق القوي :

تأخذ قيمة $\frac{N}{Z_t}$ قيما مختلفة حسب نوع الغاز المدروس : غاز بوزونات أو غاز فرميونات .

آ ـ غاز البوزونات :

أصغر قيمة للوسيط α هي الصفر ويوافق ذلك الى غازبوزونات قوية الانطباق ومثال ذلك غاز الفوتونات . ان انعدام قيمة α يقتضي ان المعادلة :

$$N = \sum_i N_i$$

ليست بالضرورة محققة (انظر فقرة ايجادتابع التوزع 3.7 واشعاع الجسم الاسود 8.1). تقودنا دراسة غازالفوتونات الى قوانين الاشعاع الحراري للجسم الاسود .

ب) غاز الفرميونات :

يميز الانطباق القوي غازات تكون من أجلها الكمية e^{α} صغيرة القيمة ، أي التي تكون من أجلها قيمة α محصورة بين $-\infty$ والصفر.

عندما $\alpha \longrightarrow -\infty$ نقول عن الغاز انه " تام الانطباق " ، وله خواص حدية ندرسها في الفصل التاسع .

عندما $e^{\alpha} << 1$ (α سالب) يمكن أن نحسب تكامل فرمي بالنشر في سلسلة محدوده بعدد من الحدود يصغر كلما اقتربت الكمية e^{α} من الصفر .

$$\int_0^{\infty} \frac{f(x)dx}{e^{\alpha+x}+1} = \int_0^{-\alpha} f(x)dx + \frac{\pi^2}{6} f'(-\alpha) + \frac{7\pi^4}{360} f'''(-\alpha) + \ldots\ldots$$

(أنظر الملحق IV)

في هذه الشروط نجد *

---

* بفرض $f(x) = x^{1/2}$ يكون

$$f''(x) = -\frac{x^{-3/2}}{4} \quad , \quad f'(x) = \frac{x^{-1/2}}{2} \quad , \quad f'''(x) = \frac{3}{8} x^{-5/2}$$

$$N = \frac{2Z_t}{\pi^{1/2}} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}dx}{e^{\alpha+x}+1} = \frac{2Z_t}{\pi^{1/2}} \left[\frac{2}{3}(-\alpha)^{3/2} + \frac{\pi^2}{12}(-\alpha)^{-1/2} + \frac{7\pi^4}{960}(-\alpha)^{-5/2} + \ldots\right]$$

$$\frac{N}{Z_t} = \frac{2}{\pi^{1/2}} \frac{2}{3}(-\alpha)^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8}(-\alpha)^{-2} + \frac{7\pi^4}{640}(-\alpha)^{-4} + \ldots\right] \quad (7.10)$$

وبتقريب أولي نجد باستخدام العلاقة (7.10) قيمة α في الغازات قوية الانطباق ،أي :

$$(-\alpha)^{3/2} = \frac{3}{4} \pi^{1/2} \frac{N}{Z_t} \quad (7.11)$$

7.3 – دراسة غاز البوزونات أوالفرميونات في الحركة الانسحابية الثنائية الأبعاد :

يعطى عدد الحالات الكوانتية لغاز ثنائي الأبعاد بالعلاقة (5.71) أي :

$$dg = \frac{2\pi mS}{h^2} d\varepsilon \quad (7.12)$$

حيث m كتلة الجسيمة ، ε طاقتها الانسحابية ، S السطح الذي تشغله هذه الجسيمة .

تحسب قيمة الوسيط α بدءا من المساواة $N = \Sigma N_i = \int dN$
وباستخدام علاقة مجموع الحالات $Z_t = (S/h^2)(2\pi mKT)$ فنجد :

$$N = \frac{2\pi mS}{h^2} \int_0^\infty \frac{d\varepsilon}{e^{\alpha + \frac{\varepsilon}{KT}} \pm 1}$$

وبفرض $\varepsilon/KT = x$ تكتب هذه العلاقة على الشكل :

$$N = Z_t \int_0^{\infty} \frac{dx}{e^{\alpha + x} \pm 1}$$

ومنه نجد : (انظر الملحق IV)

من اجل غاز فرمي – ديراك $\qquad \frac{N}{Z_t} = \ln(1 + e^{-\alpha})$

من اجل غاز بوزه – آينشتاين $\qquad \frac{N}{Z_t} = -\ln(1 - e^{-\alpha})$

وتتحدد بالتالي قيمة الوسيط α من العلاقتين التاليتين :

من أجل غاز فيرمي – ديراك

$$e^{-\alpha} = e^{N/Z_t} - 1 \qquad (7.13)$$

من اجل غاز بوزة آينشتاين :

$$e^{-\alpha} = -e^{-N/Z_t} - 1 \qquad (7.14)$$

x–x

الفصل الثامن

تطبيقات الاحصاء الكوانتي (إحصاء بوزة - اينشتاين)

8.1 - اشعاع الجسم الأسود - الغاز الفوتوني :

بالرغم من نجاح النظرية الموجية في تفسير بعض الظواهر الفيزيائية ، الا آن الاكتشافات التي حدثت في نهاية القرن التاسع عشر وضعت هذه النظرية في مأزق حرج . ففي تلك الفترة تم اكتشاف الأشعة السينية من قبل العالم رونتجن ، واكتشف بيكريل النشاط الاشعاعي وتم اكتشاف الالكترون وهكذا توالت الاكتشافات يوما بعد يوم وغدت الفيزياء علما متقدما .

في تلك الفترة أيضا لاحظ الباحثون ان معلوماتنا عن الاشعاع الكهرطيسي ليست كافية ، حيث تم اثناء ذلك دراسة اشعاع الجسم الاسود الذى أدى الى نشوء النظرية الكوانتية التي غزت جميع مجالات الفيزياء والعلوم الأخرى والتي تعتبر مع نظرية اينشتين النسبية من أهم ماتوصل اليه الفكر الانساني من معرفة .

يعتبر الجسم الأسود أفضل الاجسام لدراسة الاشعاع الحراري ، حيث يمتاز هذا الجسم بامتصاصية عالية تفوق امتصاصية أي جسم آخر ، والجسم الأسود المثالي هو بالتعريف الجسم الذي يملك امتصاصية سطح مقدارها الواحد . أي يستطيع ان يمتص جميع الاشعاعات الوارد اليه وبما أنه افضل الاجسام امتصاصا للطاقة فهو بالاعتماد على قانون كيرشوف في الاشعاع افضل الاجسام اشعاعا للطاقة أيضا .

لدراسة الاشعاع الصادر عن الجسم الأسود لابد من الحصول على السطح الاسود المثالي أو سطحا قريبا من خواصه الاشعاعية . يمكن الحصول على الجسم الاسود المثالي بفتح ثقب صغير جدا في كرة جوفاء طلي سطحها الداخلي باللون الاسود ، فعند دخول اشعاع اليها فان الكرة تمتص منه القسم الاكبر ويعاني ماتبقى من انعكاسات متتالية على الجدران الداخلية السوداء التي تمتص الاشعاع المتبقي وتتكرر الانعكاسات حتى يمتص الاشعاع بمكاملة . عمليا يمكن الوصول الى أجسام ذات خواص قريبة من الخواص المثالية للجسم الأسود ، حيث وجد تجريبيا أن الاشعاع الصادر عن فتحة صغيرة في تجويف معزول تماما (مثال ذلك فرن درجة حرارته ثابتة) يملك ميزات قريبة جدا من ميزات الاشعاع الصادر عن سطح الجسم الاسود المثالي .

اقتصر بلانك في حقيقة الامر على دراسة حادثة الامتصاص والاشعاع ولكنه لم يدخل بعمق في دراسة الاشعاع نفسه ، حيث كان الفضل في ذلك يعود الى اينشتين الذي اعتبر الاشعاع الحراري والذي هو عبارة عن اشعاع كهرطيسي موءلف من دقائق أوجسيمات يحمل كل منها طاقة قدرها كوانتم واحد($h\nu$) وتتحرك هذه الجسيمات بسرعة الضوء.

هذه الجسيمات نطلق عليها اليوم اسم الفوتونات وهي تنتشر الى المناطق البعيدة بحيث تحافظ أثناء انتشارها على طاقتها .واستطاع اينشتين أن يدخل تصحيحا جديدا على نظرية بلانك التي كانت اساس نظرية الكم عندما أشار الى أن كل دفقة من دفقات الطاقة تساوي $h\nu$ لها عددا صحيحا من هذا المقدار كما أشار بلانك،وهذه الدفقات (أي الفوتونات) هي بنظره ذرات طاقة وبهذا أوجد اينشتين فكرة التلازم بين المادة والطاقة ، حيث اعتبر أن ذرات هذه الطاقة عبارة عن جسيمات مادية تسير بسرعة الضوء ، وتملك هذه الذرات كتلة m يمكن حسابها بواسطة علاقة اينشتين المعروفة :

$$E = mC^2 = \frac{m_o C^2}{\sqrt{1 - \frac{V^2}{C^2}}}$$

$$m = \frac{m_o}{\sqrt{1 - \frac{V^2}{C^2}}} = \frac{E}{C^2} = \frac{h\nu}{C^2}$$

حيث تشير V الى السرعة ، وبما أن سرعة الفوتونات هي سرعة الضوء ، فيلاحظ أن كتلة الفوتونات الساكنة m_o يجب أن تكون معدومة .

وهكذا نجد أن اينشتين استطاع ان يعطي نظرية بلانك بعدا جديدا ويوسع أفق المفاهيم الأساسية ، فالحزمة الضوئية أوالاشعاع الحراري الصادر من الجسم الأسود أو غيره من الأجسام أو بشكل عام الاشعاع الكهرطيسي عبارة عن غاز فوتو ني يحمل كل فوتون طاقة قدرها $h\nu$ ، فاذا كان الاشعاع الكهرطيسي ذا تواتر ν متماثلا في جميع الفوتونات كانت عندها الفوتونات متساوية في طاقتها ،

الآن الاشعاع الكهرطيسي الناتج عن الجسم الاسود عبارة عن تجمع فوتونات تملك طاقة مختلفة وذلك لاختلاف التواتر المرافق لكل فوتون، وبما أن الفوتونات تملك قيما صحيحة من المقدار $\hbar$ توافق كمية حركتها الزاوية فهي اذا عبارة عن بوزونات وبالتالي يمكن اعتبار هذه الفوتونات الناتجة عبارة عن غاز فوتوني يخضع لتوزع بوزة- اينشتين . اى أن طاقة هذه الفوتونات تتوزع وفق احصاء بوزة- اينشتين الكوانتي .

8.2- استنتاج قانون بلانك :

يمكن استنتاج قانون بلانك بالاعتماد على المفاهيم الاحصائية وملاحظة مايلي :

اولا- :

عدم وجود أفعال متبادلة بين الفوتونات ، أي لايوجد تأثير متبادل بين الفوتونات المشكلة للغاز الفوتوني وبالتالي يمكن اعتبار الغاز الفوتوني غازا كاملا ، ويمكن التوصل الى حالة التوازن الحراري عبر آلية امتصاص واشعاع الفوتونات التي تحدث عند جدران الفرن ، وفي درجة ثابتة علما بأن هذه الآلية مستمرة ، وينتج عن ذلك الخاصة الهامة المفيدة وهي ان عدد الفوتونات داخل الفرن غير ثابت ويتأرجح هذا العدد حول مقدار وسطي يتحدد ضمن شروط التوازن . وبالتالي لايتحقق الشرط اللازم اثناء استخراج تابع التوزع لبوزة - اينشتاين وهو أن $\Sigma N_i = N$ أو $\Sigma dN_i = 0$ ، وبالتالي فانه يمكن اعتبار أن قيمة مضروب لاغرانج α في هذه الحالة يساوي صفر.

ويصبح توزع بوزة ـ اينشتاين في حال الفوتونات على الشكل:

$$N_i = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i}{KT}\right) - 1} \qquad (8.1)$$

حيث يمثل المقدار N_i عدد الفوتونات في سوية طاقة i .

<u>ثانيا :</u>

تتحدد طاقة الفوتون بالعلاقة :

$$\varepsilon = h\nu = \hbar\omega \qquad (8.2)$$

حيث ω يمثل التواتر الداثري ويعطى بالعلاقة :

$$\omega = 2\pi\nu$$

أما $\hbar$ فهو يمثل ثابت بلانك مقسوما على 2π أى $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

وبالتالي يمكن التعبير عن طاقة توزع الفوتونات بدلالة التواتر ν ، أو بدلالة الطول الموجي $(\nu = \frac{c}{\lambda})$ أو بدلالة التواتر الداثري ω . ويتم ذلك بمعرفة عدد الحالات الموجية المستقلة الواقعة في المجال $d\omega$ الذى يقع ضمن المجال المحصور بين ω و $\omega + d\omega$. ان عدد الحالات الموجية المستقلة الموجودة في سوية طاقة التي تحتل حجما قدره $d\Gamma$ في الفراغ الطوري السداسي الابعاد يعطى بالعلاقة (5.70)

$$dg = g(\omega)d\omega = \frac{d\Gamma}{h^3} = \frac{4\pi p^2 dP}{h^3} V \qquad (8.3)$$

ويكون عدد الحالات المستقلة في واحدة الحجم من الوعاء هو:

$$dg = \frac{4\pi p^2 \ dp}{h^3} \qquad (8.4)$$

ثالثا:

يملك الفوتون كمية حركة تعطى بالعلاقة :

$$p = \hbar \omega / c \qquad (8.5)$$

بالاضافة الى ذلك فان الفوتون يملك درجة حرية داخلية ناتجة عن استقطابه ، حيث يمكن لفوتون كمية حركته p ان يوجد في احدى حالتين مختلفتين للاستقطاب بحيث يمكن اختيار اتجاهين للاستقطاب ، ففي الاستقطاب الخطي يكون الاتجاهان متعامدين مع بعضهما البعض ، أما في الاستقطاب الدائري فيكون أحد الاتجاهين يمينيا والآخر يساريا ، وبالتالي يوجد بشكل عام اتجاهان مستقلان للاستقطاب بحيث أن كل فوتون يمكن أن يأخذ احد هذين الاتجاهين ، وهذا الأمر يوءدي الى مضاعفة عدد الحالات المستقلة المسموح بها ، أي يجب ضرب العلاقة (8.3) بالعدد 2. وبالتالي فان عدد الحالات التي يملك فيها الفوتون ترددا دائريا يقع في المجال ω و $\omega + d\omega$ يعطى بالعلاقة :

$$dg = g(\omega).d\omega = 2 \frac{4\pi p^2 .dp}{h^3} V$$

$$= \frac{2.4\pi \ (\hbar\omega/c)^2 \ \hbar d\omega / c}{h^3} .V$$

$$= \frac{V \omega^2 \ d\omega}{\pi^2 \ c^3} \qquad (8.6)$$

وبالتالي فان عدد الفوتونات التي تملك ترددا محصورا في المجال ω و $\omega+d\omega$ يعطى بالعلاقة :

$$dN(\omega).d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2 \, d\omega}{\exp(\beta \hbar \omega)-1} \qquad (8.7)$$

وذلك بملاحظة كل من العلاقتين (8.1)و(8.6)وبالتالي فان طاقة الاشعاع في المجال المدروس تعطى بالعلاقة :

$$U(\omega).d\omega = \hbar \omega .dN(\omega) \, d\omega$$
$$= \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3 \, d\omega}{\exp(\beta\hbar\omega)-1} \qquad (8.8)$$

أما كثافة الطاقة فيمكن الحصول عليها بدلالة كثافة الفوتونات التي تمثل عدد الفوتونات في واحدة الحجم .

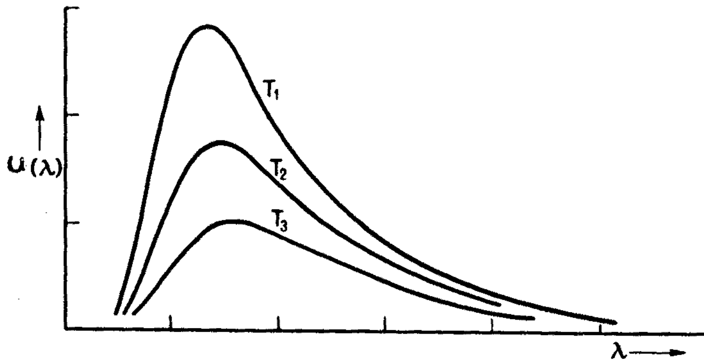
من المعادلة (8.8) يمكن أن نكتب أن كثافة الطاقة في درجة حرارة T تعطى بالعلاقة :

$$u(\omega)d\omega = \frac{\hbar \omega^3 \, d\omega}{\pi^2 c^3 [\exp(\beta \hbar \omega)-1]} \qquad (8.9)$$

تعرف هذه العلاقة باسم قانون بلانك في الاشعاع حين يمكن بوساطتها الحصول على توزع طيفي للطاقة الاشعاعية . ويمكن كتابتها بدلالة طول الموجة λ ،أي ان كثافة الاشعاع ذي الطول الموجي المحصور في المجال λ و $\lambda+d\lambda$ تعطى بالعلاقة :

$$u(\lambda)d\lambda = \frac{8\pi}{\lambda^4} \frac{h\nu \, d\lambda}{[\exp(hc/\lambda KT)-1]} \qquad (8.10)$$

ومن المفيد ذكره هنا أن المخططات الطيفية التجريبية الناتجة عن دراسة اشعاع الجسم الاسود تنطبق مع المخططات النظرية التي تعطيها علاقة بلانك السابقة ، وهذا دليل على صحة مفاهيم بلانك الكوانتية . وبما اننا استطعنا استنتاجها بالاعتماد على المفاهيم الاحصائية فان هذا الأمر يؤكد صحة المفاهيم والاعتبارات الفيزيائية التي استخدمت في الحصول على قانون بلانك . يبين الشكل(8.1) المخططات الطيفية لاشعاع الجسم الأسود في درجات حرارة مختلفة بالاعتماد على قانون بلانك في الاشعاع . ويلاحظ ان قانون بلانك يعطي تابعية توزيع كثافة الطاقة لتواتر الاشعاع (أو للطول الموجي) وأن هذا التابع يتعلق بدرجة الحرارة فقط ($\beta = 1/KT$) .



الشكل(8.1)

يلاحظ من الشكل(8.1) أن بارتفاع درجة الحرارة ينزاح منحني تابع التوزع باتجاه الامواج القصيرة وتكون الطاقة الاشعاعية مرافقة للامواج القصيرة ، وفي هذه الحالة فان طاقة الأمواج أو التواترات الواقعة في المجال تحت الحمراء تكون

شبه معدومة ، ويمكن ملاحظة ذلك بسهولة بمراقبة الاشعاع الحراري (اشعاع فوتوني) الناتج عن تغير لون قطعة الحديد اثناء تسخينها حيث يلاحظ تغيراللون من الاحمر الى اللون الاصفر نتيجة لارتفاع درجة حرارة قطعة الحديد(يترك للقارىء مناقشة ذلك فيزيائيا) .

8.3ـ مناقشة علاقة بلانك :

انالمعادلة (8.10) هي نفس المعالة الوضعية التي بنى العالم بلانك نظريته عليها التي استلهم منها نظريته الكوانتية واعطى من خلالها مفهوم تكميم الطاقة أي ان الطاقة متقطعة (مكممة) وليست مستمرة كما هي الحال في التحريك الحراري التقليدي . ويمكن مناقشة معادلة بلانك في الحالتين التاليتين :

آـ من أجل الأمواج القصيرة التي تكون فيها طاقة الفوتونات مرتفعة نظرا للتناسب العكسي بين طاقة الفوتون والطول الموجي المرافق للفوتون حيث :

$$\varepsilon = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \qquad (8.11)$$

ب ـ من أجل الأمواج الطويلة والتي تكون فيها طاقة الفوتون صغيرة.لمعالجة هاتينالحالتين ، نقوم بنشر التابع الأسي كما يلي :

$$e^{hc/\lambda KT} = 1 + \frac{hc}{\lambda KT} + \frac{1}{2}\left(\frac{hc}{\lambda KT}\right)^2 + \ldots\ldots$$

يلاحظ أنه من أجل الأمواج القصيرة أن المقدار λT صغيــــر، وبالتالي فان $1 << e^{hc/\lambda KT}$ ،وبالتالي يمكن اهمال الواحد في مخرج المعادلة (8.10) حيث تصبح بالشكل :

$$u(\lambda)d\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \quad e^{-hc/\lambda KT}\, d\lambda \qquad (8.12)$$

وهي ليست سوى علاقة فين Wien المستنتجة من مفاهيم التحريك الحراري التقليدي ، أما في حال الامواج الطويلة فيمكن الاكتفاء بالحدين الاول والثاني من معادلة نشر التابع واهمال الحـــدود الاخرى نظرا لصغر قيمتهما بالمقارنة مع الحدين الاوليـــــن وبالتالي فان المعادلة (8.10) تختزل لتصبح بالشكل :

$$u(\lambda)\, d\lambda = \frac{8\pi KT}{\lambda^4} \quad d\lambda \qquad (8.13)$$

وهي معادلة رايلي وجينز Rayleigh and Jeans في اشعاع الجسم الاسود التي حصل عليها أيضا باستخدام المفاهيم التقليدية في التحريك الحراري . وبالتالي فان المفاهيم التقليدية عبارة عن حالات خاصة من النظرية الكمومية المقترحة للغاز الفوتوني والتي اعتمدت على مفاهيم الفيزياء الحرارية الاحصائية .

8.4 ـ استخراج علاقة ستيفان ـ بولتزمان :

لنر الآن كيف يمكن استخراج علاقة ستيفان ـ بولتزمان Stefan–Boltzmann وذلك بالاعتماد على المفاهيم السابقة . لنفرض اننـا احدثنا ثقبا صغيرا في الفرن ذي درجة الحرارة الثابتة T ، فـــان هذا الثقب سيشع جزءا من الطاقة الكهرطيسية خارج الفــرن .وكمـــا نعلم من النظرية الحركية للغازات حيث يكون عدد الجزيئـــــات

المصطدمة في واحدة السطح خلال واحدة الزمن مساويا $\frac{1}{4} n \bar{v}$ حيث $\bar{v}$ هي السرعة الوسطى و n عدد الجزيئات في واحدة الحجم ، فيكون عدد الفوتونات الصادر من الثقب (الذي يمكن اعتباره جسما اسود) في المجال الموجي λ و $\lambda+d\lambda$ وفي واحدة الحجم وواحدة الزمن :

$$dN_{rad}(\lambda).d\lambda = dN(\lambda).d\lambda \frac{c}{4} \qquad (8.14)$$

وبما أن عدد الفوتونات التي تملك طولا موجيا محصورا في المجال λ و $\lambda+d\lambda$ يعطى بعلاقة شبيهه لتلك المعطاة آنفا (العلاقة 8.7) حيث $\omega = 2\pi \frac{c}{\lambda}$ نجد أن :

$$dN_{rad}(\lambda)d\lambda = dN_{rad}(\omega)d\omega = dN(\omega)d\omega \frac{c}{4}$$

$$= dN(\lambda)\, d\lambda \frac{c}{4}$$

وبالتالي نجد :

$$dN_{rad}(\lambda)d\lambda = \frac{2\pi c\, d\lambda}{\lambda^4[\exp(\frac{hc}{\lambda KT})-1]}$$

أى ان الطاقة المشعة في واحدة المساحة وواحدة الزمن ضمن مجال λ و $\lambda+d\lambda$ تساوي :

$$u_{rad}(\lambda)d\lambda = h\nu.dN_{rad}(\lambda)\, d\lambda$$

$$= h\frac{c}{\lambda}\, dN_{rad}(\lambda)d\lambda$$

ونحصل على الطاقة الكلية U في واحدة الحجم في فرن ذي حجم

ثابت ودرجة حرارة ثابتة وعلى مدى جميع الاطوال الموجية الممكنة بالعلاقة :

$$U_{rad} = \int_0^{\infty} u_{rad}(\lambda)\, d\lambda \qquad (8.15)$$

$$U_{rad} = \int_0^{\infty} \frac{8\pi hc\, d\lambda}{\lambda^5[\exp(\frac{hc}{\lambda KT})-1]} \frac{c}{4}$$

$$U_{rad} = \frac{8\pi h}{c^3}\left(\frac{KT}{h}\right)^4 \frac{c}{4} \int_0^{\infty} \frac{x^3\, dx}{e^x-1} \qquad (8.16)$$

حيث $x = \frac{hc}{\lambda KT}$ ، وبمان أن $e^x > 1$ يكون $e^{-x} < 1$
وذلك من أجل جميع قيم x الواقعة في المجال $0 < x < \infty$ حيث :

$$\frac{1}{e^x-1} = \frac{e^{-x}}{1-e^{-x}} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-nx}$$

وبالتالي بنشر التكامل في سلسلة بالنسبة لـ e^{-t} ومن ثم اجراء التكامل بالتجزئة نجد:

$$I = \int_0^{\infty} \frac{x^3\, dx}{e^x-1} = 6 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4}$$

تتقارب السلسلة اللانهائية الاخيرة بسرعة ويمكن حسابها عدديا ويبرهن رياضيا على أن :

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{90}$$

حيث ترمز n الى الاعداد الصحيحة الموجبة • وبالتالي يصبح التكامل السابق مساويا :

$$I = 6 \cdot \frac{\pi^4}{90} = \frac{\pi^4}{15}$$

بالتعويض في المعادلة (8.11) نجد :

$$U_{rad} = \frac{2\pi^5 K^4}{15 h^3 C^2} T^4 \qquad (8.17)$$

نلاحظ ان هذه المعادلة تكافىء المعادلة التي اقترحها ستيفان Stefan عام 1879 أثناء دراسة اشعاع الجسم الاسود ، حيث وجد ستيفان بالاعتماد على النتائج التجريبية للمخططات الطيفية الاشعاعية ان الطاقة التي تشعها واحدة المساحة من جسم أسود في واحدة الزمن تعطى بالعلاقة :

$$U_{rad} = \sigma T^4 \qquad (8.18)$$

وفي ذلك الوقت كانت هذه العلاقة عبارة عن علاقة تجريبيةلم تستند الى أي أساس نظري • تدعى العلاقة اليوم باسم علاقة ستيفان بولتزمان ، وتشير σ الى مقدار ثابت كما هو ملاحظ من المعادلة (7.17) ،وبالمقارنة مع العلاقة (8.18) نجد أن :

$$\sigma = \frac{2\pi^5 K^4}{15 h^3 c^2} = 5,670 \times 10^{8} \quad W.m^{-2}.K^{-4} \qquad (8.19)$$

$$= 5,67 \times 10^{-5} \ erg.cm^{-2} \ sec^{-1} \ K^{-4}$$

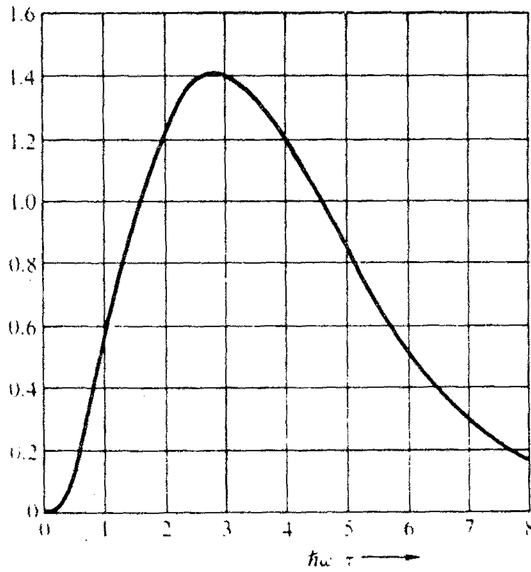
ويمكن القول أن ثابتة ستيفان ـ بولتزمان* تمثل ثابت التناسب بين الطاقة الاشعاعية و T^4 ، وأن أي جسم يشع طاقة بهذا المعدل يمكن اعتباره جسما اسودا ٠

يمكن بالاعتماد على المفاهيم السابقة تقدير درجة حرارة جسم ساخن مثل نجم ما أو درجة حرارة الشمس حيث تعتبر الشمس جسما اسودا ٠ يلاحظ من الشكل(8.1) أن النهاية العظمى للتوزع تنزاح باتجاه التواترات العالية كلما ارتفعت درجة الحرارة ٠ وتقابل النهاية العظمى للطاقة الاشعاعية قيمة معينة للتواتر الدائري نرمز له بالرمز ω_m ،وبالتالي يمكن الحصول على النهاية العظمى باشتقاق معادلة بلانك (8.9)بالنسبة للتواتر ،أو اشتقاق المعادلة (8.10) بالنسبة للطول الموجي ٠ ويلاحظ ان مشتق الطاقة بالنسبة للتواتر أو للطول الموجي يصبح معدوما عندما يكون :

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{x^3}{\exp x - 1} \right) = 0$$

---

* استطاع العالم ستيفان عام 1884 التوصل الى علاقته باستخدام التحريك التقليدي (الترموديناميك التقليدي) الا أنه لم يستطع حساب ثابتة التناسب σ وذلك لاحتوائها على ثابت بلانك h والذي لم يكن معروفا في ذلك الوقت



الشكل(8.1)

حيث :

$$x = \beta\hbar\omega_m = \beta h\nu_m = \frac{hc}{\lambda KT} \quad (8.20)$$

وبالتالي نجد أن :

$$3-3 \exp(-x) = x$$

يمكن حل هذه المعادلة بيانيا أو عدديا حيث نجد أن :

$$\frac{\hbar\omega_m}{KT} = \frac{h\nu_m}{KT} = 2.82 \quad (8.21)$$

وذلك كما هوموضح بالشكل(8.2) . الذي يمثل تغيرات المقدار

بدلالة المقدار x . يمكن قياس التواتر الاعظمي x^3 ($e^x - 1$)
تجريبيا وبالتالي حساب درجة الحرارة الموافقة للتواتر الاعظمي .
تدعى المعادلة (8.21) باسم قانون الانزياح لفين وقد وجد أن القيم
المحسوبة بواسطته تتطابق وتنسجم مع القيم التجريبية بشكل جيد .

8.5 ـ الخواص الترموديناميكية للغاز الفوتوني :

يمكن ايجاد العلاقات الرياضية المعبرة عن المتحولات
الترموديناميكية للغاز الفوتوني بالاعتماد على المفاهيم السابقة .
بما أن تابع التحاص للفوتونات يعطى بالعلاقة :

$$Z_{ph} = \prod_{i=1}^{n} \frac{1}{1 - \exp(-\beta\varepsilon_i)}$$

وبالتالي فان عدد الفوتونات في الحالة i يمكن حسابه بسهولة
حيث :

$$LnZ_{ph} = - \sum_{i=1}^{\infty} Ln[1 - \exp(1 - \exp(\beta\varepsilon_i)] \qquad (8.21)$$

ويمكن تحويل المجموع الى تكامل في حال التغيرات المستمرة
وبالتالي نحصل على على :

$$LnZ_{ph} = - \int_0^{\infty} \frac{V\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3} Ln[1 - \exp(-\beta\hbar\omega)] \qquad (8.22)$$

وذلك في درجة حرارة وحجم ثابتين . وبما ان الطاقة الحرة
تعطى بالعلاقة :

$$F(T,V) = -KT \, \ln Z_{ph}(T,V) \tag{8.23}$$

نجد بالتعويض في العلاقة (8.22) أن الطاقة الحـــــــــرة تعطى بالعلاقة :

$$F(T,V) = \frac{VKT}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \omega^2 \ln[\, 1-\exp(-\beta\hbar\omega)\,] \, d\omega \tag{8.24}$$

وبفرض ان $x = \beta\hbar\omega$ ، يمكن كتابة المعادلة السابقة بالشكل :

$$F(T,V) = VT^4 \frac{K^4}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty x^2 \ln(1-e^{-x}) \, dx$$

يمكن حل التكامل بالتجزئة وملاحظة أن تكامـــــل :

$$\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$$ ،وبالتالي نجد أن :

$$F(T,V) = -\frac{1}{3} \, a \, VT^4 \tag{8.25}$$

حيث أن :

$$a = \frac{\pi^2 K^4}{15 \hbar^3 c^3} \tag{8.26}$$

وبالتالي نحصل على كل من الانتروبية S والضغط P والطاقـة I كما يلــي :

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{4}{3} aVT^3 \quad (8.27)$$

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{3} aT^4 \quad (8.28)$$

$$U = F + TS = aVT^4 \quad (8.29)$$

يلاحظ مما سبق ان جميع التحولات الترموديناميكية للغاز الفوتوني أي لاشعاع الجسم الاسود تتعلق بدرجة الحرارة فقط وذلك لان المقدار a عبارة عن مقدار ثابت يمكن حسابه بالاعتماد على المعادلة (8.26) حيث نجد أن :

$$a = 7.56 \times 10^{-15} \ \text{erg.cm}^{-3} \ K^{-4}$$

8.6 – الغاز الفوتوني والسعة الحرارية في الاجسام الصلبة :

8.6.A – مقدمة :

الفونونات عبارة عن كمات طاقية لاهتزاز الشبكة البلورية في الجسم الصلب . ويمكن اعتبار أن الفونونات عبارة عن كمات الامواج المرنة في الجسم الصلب . ويقصدبمفهوم الفونونات الحرارية بأنه الاهتزازات الحرارية للشبكة البلورية . تبين النظرية الاحصائية أن الحركة الحرارية في البلورات المشكلة للجسم الصلب تشبه نظرية الاشعاع الكهرطيسي اي الاشعاع الحراري ، وبالتالي فان طاقة اهتزاز

الشبكة البلورية مكممة ويمثل مقدار طاقة الاهتزاز ما يسمى اليوم باسم الفونون ويساوي الى $\hbar\omega$ (أي $h\nu$) . ومن الجدير بالملاحظة ان كلمة فونون تشبه كلمة الفوتون والذي يمثل كم الطاقة المرافقة للامواج الكهرطيسية .

يمكن اعتبار الفونونات اشباه جسيمات quasi – particles حيث أنها تتبادل التأثير مع بعضها البعض ،كما يمكن أن يحدث هذا التبادل في التأثير مع الالكترونات الموجودة في ذرات الجسم الصلب ، ونتيجة لذلك يمكن أن يتولد او يفنى فونون او اكثر،وبشكل مشابه للفوتونات فان الكمون الكيميائي μ أو مضروب لاغرانج α يساوي الى الصفر، وذلك لان عدد الفونونات كما هو الحال بالنسبة للفوتونات يتغير كما أشرنا آنفا .

تعطى السعة الحرارية بالاعتماد على المفاهيم الكلاسيكية التقليدية بالعلاقة (6.45) . الا أن النتائج التجريبية أوضحت ان السعة الحرارية تتناقص مع انخفاض درجة الحرارة وتنعدم عند الصفر المطلق . وهذا الامر يتوافق مع القانون الثالث في الترموديناميك . وبالتالي يمكن القول هنا انه لايمكن اعتماد مفهوم تساوي توزع الطاقة في الميكانيك الاحصائي التقليدي بسبب مخالفته للنتائج التجريبية من ناحية وتناقضه مع القانون الثالث أيضا . وضمن خضم التصارفسات العلمية لحل التناقض الذي كان قائما ، استطاع اينشتاين عام 1907 أن يضع الخطوة الاساسية لتفسير النتائج التجريبية التي انتهت على يد ديباي Debye. ونظراً لاهمية نظريتي اينشتاين وديبلي في حل التناقض بين النظرية

التقليدية والتجربة فاننا سنتناول دراستهما بغية استنتاج العلاقات النظرية المعبرة عن السعة الحرارية ومدى مطابقتها للواقع التجريبي .

8.6.B - تفسير قيم السعة الحرارية في الاجسام الصلبة :

I- نظرية اينشتاين :

درس اينشتاين اهتزازات الشبكة البلورية مستعيننا بمفاهيم النظرية الكوانتية والمفاهيم الاحصائية التقليدية . وفرض أن الجسم الصلب يتألف من مجموعة من الذرات التي تهتز حول مواضع توازنها بحيث ان كل ذرة عبارة عن هزاز توافقي بسيط وان الهزازات التوافقية المشكلة للذرات مستقلة عن بعضها بعضا وذات تردد ثابت ، بحيث يستطيع كل هزاز توافقي ان يتحرك بحرية في ثلاثة اتجاهات وبالتالي عالج آينشتاين 3N هزازا توافقيا مستقلا بحيث أن كل هزاز يملك تواترا دائريا ω . وبما أن طاقة الهزاز التوافقي تعطى بالعلاقة (2. 7) أي :

$$\varepsilon_V = \left(V + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \qquad (8.30)$$

حيث يمثل المقدار $\frac{1}{2} \hbar \omega$ طاقة الهزاز الصفري ، اى طاقة الهزاز عند الدرجة T=0 . يعطى تابع التحاص بالعلاقة :

$$Z = \sum_{j=1}^{\infty} \exp(-\beta \varepsilon_j) \qquad (8.31)$$

بالتعويض في المعادلة (7.30) نجد أن :

$$Z = \sum_{j=1}^{\infty} \exp \left[-\beta \hbar \omega \left(J + \frac{1}{2} \right) \right. \qquad (8.32)$$

بفرض أن $x = \beta \hbar \omega = \frac{\hbar \omega}{KT}$ ، حيث ω التردد الـــــزاوي

للهزاز ويرمز له بالرمز ω_E نسبة للعالم اينشاتين الذي اقترحه

بالتعويض في العلاقة (7.32) نجد :

$$Z = e^{-x/2} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-xn}$$

$$= e^{-x/2} \quad (1+ e^{-x} + e^{-2x} + \ldots\ldots\ldots)$$

$$= \frac{e^{-x/2}}{1-e^{-x}} \tag{8.33}$$

وبالتالي فان الطاقة الوسطى تعطى بالعلاقة :

$$\bar{U} = \frac{1}{2} \hbar\omega_E + \frac{\hbar \omega_E}{\exp(\beta\hbar\omega_E) - 1} \tag{8.34}$$

وحيث ان الطاقة الكلية للجسم الصلب الذي يتألف من N ذرة

يعطى بالعلاقة :

$$U = 3 N \bar{u}$$

فيمكن حساب السعة الحرارية تحت حجم ثابت بالعلاقة :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 3NK \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)} \tag{8.35}$$

بتبديل قيمة x بما يساويها وملاحظة أن R=NK حيث N

يمثل عدد أفوكادرو نجد :

$$C_V = 3R\left(\frac{\hbar \omega_E}{KT}\right) \frac{\exp(\hbar\omega_E/KT)}{[\exp(\hbar\omega_E/KT) + 1]^2} \tag{8.36}$$

والتي يمكن اعادة كتابتها بدلالة درجة حرارة اينشتاين Θ_E المعرفة بالعلاقة :

$$\Theta_E = \frac{\hbar\,\omega_E}{KT} \qquad (8.37)$$

وبالتالي تصبح المعادلة (8,36) بالشكل :

$$C_V = 3R\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\Theta_E}{T}\right) - 1\right]^2} \qquad (8.38)$$

يبين الشكل (8.3) تغيرات المقدار $C_V/3R$ بدلالة T/Θ_E وذلك بالاعتماد على نموذج اينشتاين • يلاحظ النقاط التجريبية المقاسة للسعة الحرارية للماس • أما الخط البياني المستمرفيمثل المعادلة (8.38) وذلك من أجل $\Theta_E = 1320\ K$ يلاحظ من الشكل الحالتان التاليتان :

آ- في درجات الحرارة المرتفعة والتي من أجلها $KT >> \hbar\,\omega$ أو $T >> \Theta_E$ فان المقدار $\frac{\Theta_E}{T} << 1$ وبالتالي فمن المعادلة (8.38) نجد ان السعة الحرارية $C_V \longrightarrow 3R$ وهي القيمة التي تعطيها النظرية التقليدية •

ب - في درجات الحرارة المنخفضة والتي من أجل $KT << \hbar\,\omega$ أو $T << \Theta_E$ وبالتالي يكون $\frac{\Theta_E}{T} >> 1$ وهذا يعني ان التابع الاسي في مقام المعادلة (8.39) اكبر بكثير من الواحد وبالتالي يمكن اهمال الواحد وتصبح السعة الحرارية بالشكل :

$$T \ll \Theta_E \text{ من أجل } C_V \approx 3R\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 \exp\left(-\frac{\Theta_E}{T}\right) \quad (8.39)$$

ويلاحظ ان السعة الحرارية تتناهى الى الصفر عندما تتناهى درجة الحرارة الى الصفر المطلق ، تجريبيا وجد ان السعة الحرارية تقترب من الصفر بشكل أبطا بكثير مما هو متوقع في نموذج اينشتاين حيث وجد ان السعة الحرارية تتناسب مع T^3 عندما $0 \leftarrow T$ يلاحظ من الشكل ابتعاد قيمة السعة الحرارية عن القيمة التقليدية التي يعطيها قانون دولنغ وبيتي ($C_V = 3R$) ، وهذا ناتج عن ارتفاع درجة حرارة اينشتاين Θ_E للماس .

ان قيمة Θ_E بالنسبة لمعظم المواد الحقيقة تتراوح مابين 200K و 300 K . يلاحظ من الشكل أنه عندما يكون المقدار $T/\Theta_E = 1$ اي $T = \Theta_E$ فان $C_V/3R \approx 0.92$ وكما هو واضح من الجدول فان قانون دولنغ وبيتي محقق بالنسبة لمعظم المواد في درجة الحرارة العادية باستثناء بعضها.

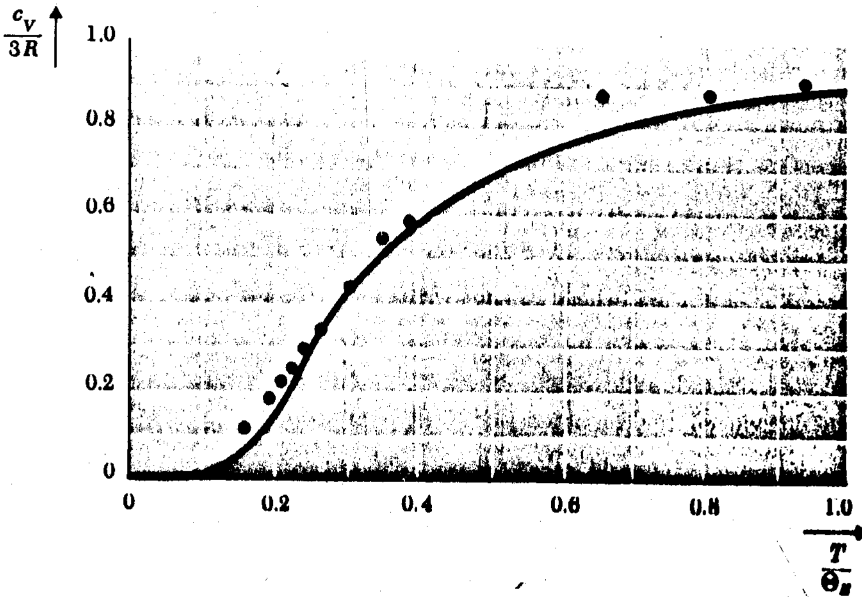
يبين الشكل(8.3) تابعية السعة الحرارية بدلالة المقدار T/Θ_E بالاعتماد على نموذج اينشتاين وذلك بالنسبة للماس حيث تم اختيار القيمة $\Theta_E = 1325$ وذلك لكي يتم الحصول على اتفاق جيد بين المنحني النظري والقيم التجريبية .

ان عدم انسجام النتائج التجريبية مع نموذج اينشتاين بشكل مطلق يعود الى افتراضه بأن جميع الهزازات لها نفس التواتر بالحقيقة ان هذا الفرض غير صحيح حتى لوكانت جميع الذرات المشكلة

للجسم الصلب من نفس النوع وتحوي عنصرا كيميائيا واحدا .

وهكذا فان ذرات الجسم الصلب لاتهتز بنفس التواتر وبشكل مستقل عن بعضها بعضا ، وبالتالي لايوجد تواتر وحيد ومتماثل بين جميع الهزازات كما اقترح اينشتاين في نموذجه المبسط .

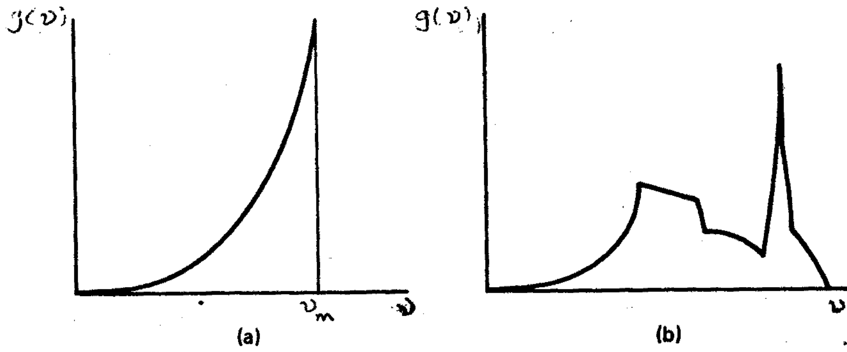
وجد الباحثان نارنست وليندمان تطابقا أفضل بين النتائج التجريبية والنظرية عندما افترضا وجود مجموعتين من الهزازات بحيث تهتز المجموعة الاولى بتواتر قدره ν أما المجموعة الثانية فيكون تواتر اهتزازها مساويا 2ν ، تلك الفكرة تم تعميمها على يد الفيزيائي المعروف ديباي Debye .



الشكل(8.3)

II ـ نظرية ديباي :

استبدل ديباي الاهتزاز الحراري للجزيء بمجموعة من الاهتزازات المرنة التي تقابل موجات مرنة Elastic Waves والتي تملك مجالا مستمرا من التوترات في حدود الابعاد الجزيئية ،وبالتالي لابد من وجود تواتر أعظمي ω_m (أو تواتر دائري اعظمي ω_m)وذلك كما هو موضح الشكل(8.4) .



الشكل(8.4) تغيرات g(ν) بدلالة التواتر من آجل

a)نموذج ديباي النظري

b) من آجل بلورة حقيقية

لاستنتاج علاقة ديباي النظرية نتبع نفس الخطوات التي استخدمت في الغاز الفوتوني مع ملاحظة الاعتبارات التالية :

- أن الامواج المرنة المنتشرة في الجسم الصلب تكون على نوعين آ) امواج طولية و ب) امواج عرضية .
- في الامواج العرضية يوجد اتجاهان مستقلان للاستقطاب ،وبالتالي فان عدد الحالات المستقلة لهذه الامواج اثنتان . وبما أنه

يوجد حالة مستقلة للأمواج الطولية ، فيصبح عدد الحالات المستقلة هو 3 ،لذا يجب ضرب المعادلة (8.3) بالعدد 3 .

- ان سرعة انتشار الأمواج الكهرطيسية في الغاز الفوتوني هي سرعة الضوء ،أما بالنسبة لسرعة انتشار الأمواج في الجسم الصلب فهي على نوعين v_L و v_t حيث v_L تمثل سرعة انتشار الامواج الطولية ، v_tسرعة انتشار الأمواج العرضية ،بحيث أن :

$$\frac{3}{v^3} = \frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_t^3} \tag{8.40}$$

حيث تمثل $v = \overline{v}$ السرعة الوسطى لانتشار الامواج المرنة .

- القيمة العظمى للتواتر محدودة ويدعى هذا التواتر باسم تواتر ديباي ν_D .

- في الحالة العامة ان v_L سرعة الامواج الطولانية تختلف عن سرعة الامواج العرضانية الا أننا للسهولة سنفرض ان الوسط متجانس المناحي بحيث ان السرعة في العلاقة (8.40)تمثل القيمة الوسطى للسرعتين الطولية والعرضية . وبعبارة أخرى سنفرض ان السرعتين الطولية والعرضية متساويتان .

اعتماد على ماسبق يمكن أن نكتب ان عدد الحالات المستقلة التي يملك فيها الفوتون تواترا دائريا في المجال ω و $\omega + d\omega$ يعطى بالعلاقة :

$$g(\omega)\, d\omega = 3 \, \frac{4\pi\, p^2\, dp}{h^3} V$$

$$= \frac{3V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v^3} d\omega \qquad (8.41)$$

وبالتالي يمكن ايجاد الطاقة الاهتزازية الوسطى :

$$U = \int_{\omega_{min}}^{\omega_{max}} g(\omega) \; \bar{\varepsilon}(\omega) \, . \, d\omega \qquad (8.42)$$

حيث يمثل المقدار $g(\omega)$ كثافة الحالات أو كثافة التواترات أما المقدار $g(\omega) \, .d\omega$ المعبرعن عدد الحالات المستقلة أوعـدد انماط الاهتزازات ويساوي الى عدد درجات الحرية أي :

$$\int_{\omega_{min}}^{\omega_{max}} g(\omega) \, d\omega = 3 N \qquad (8.43)$$

ان المقدار ω_{min} يمثل القيمة الصغرى للتواتر ،وهي توافق تواتر الاهتزازات الطويلة جدا والتي يمكن أنتنتشر في البلورةوهذه التواترات صغيرة جدا بحيث يمكن اعتبار $\omega_{min} = 0$ أما ω_{max} فيمثل تواتر ديباي الذي يرمز له بالرمز ω_D كما اشرنا سابقا (حيث $\omega_D = 2\pi \nu_D$) لذا فان حدود التكامل تصبح من 0 الى ω_D وبالتالي يمكن ايجاد العلاقة التي تعطي تواتر ديباي وذلك بتعويض المعادلة (8.41) بما تساويها في المعادلة (8.43) فنجد ان :

$$\omega_D = 2\pi \, \nu_D = \left(\frac{6\pi^2 \, N}{V}\right)^{1/3} v$$

$$= (6\pi^2 n)^{1/3} v \qquad (8.44)$$

حيث يمثل n عدد الذرات في واحدة الحجوم ($n = \frac{N}{V}$) .

لنحسب الآن الطاقة الداخلية الوسطى . يشترط ميكانيك الكم وجود طاقة أساسية U_o وهي أخفض طاقة يملكها الهزاز التوافقي (طاقة الاهتزاز الصفري) لذا تكون الطاقة الداخلية المحسوبة لجملة الفونونات هي طاقة التحريض الحراري التي تساوي $U - U_o$ اعتمادا على المعادلتين (8.41) و (8.42) يمكن أن نكتب :

$$U = U_o + \frac{3V}{2\pi^2 v^3} \int_o^{\omega_D} \frac{\hbar \omega^3}{\exp(\frac{\hbar\omega}{KT}) - 1} d\omega$$

$$= U_o + \frac{3V}{2\pi^2 v^3} \int_o^{\omega_D} \frac{\hbar \omega^3}{\exp(\frac{\hbar\omega}{KT}) - 1} d\omega \qquad (8.45)$$

يمثل الحد الاول طاقة الاهتزاز الصفري وهي لاتدخل في عبارة السعة الحرارية لأنها مستقلة عن درجة الحرارة . لاجراء التكامل في العلاقة (8.45) نفرض أن :

$$x = \frac{\hbar\omega}{KT} \longrightarrow x_D = \frac{\hbar\omega_D}{KT} = \frac{\Theta_D}{T}$$

حيث x متحول يتعلق بالتواتر ω أما Θ_D فتدعى بدرجة حـــــرارة ديباي وتعطى بالعلاقة :

$$\Theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{K} \tag{8.46}$$

وبالتالي تصبح عبارة الطاقة الداخلية والسعة الحرارية كالتالي:

$$U = U_o + 9NKT\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_o^{x_D} \frac{x^3\,dx}{\exp x - 1} \tag{8.47}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 9R\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_o^{x_D} \frac{x^4 dx}{(\exp x - 1)^2} \tag{8.48}$$

يلاحظ أن السعة الحرارية تتبع متحولا وحيدا Θ_D وهنـــــا يمكن ان نميز الحالتين التاليتين :

آ ـ في درجات الحرارة العالية والتي من أجلها $T >> \Theta_D$ أي ان $x_D << 1$ ، وبالتالي يمكن نشر التابع e^x في سلسلة حيث :

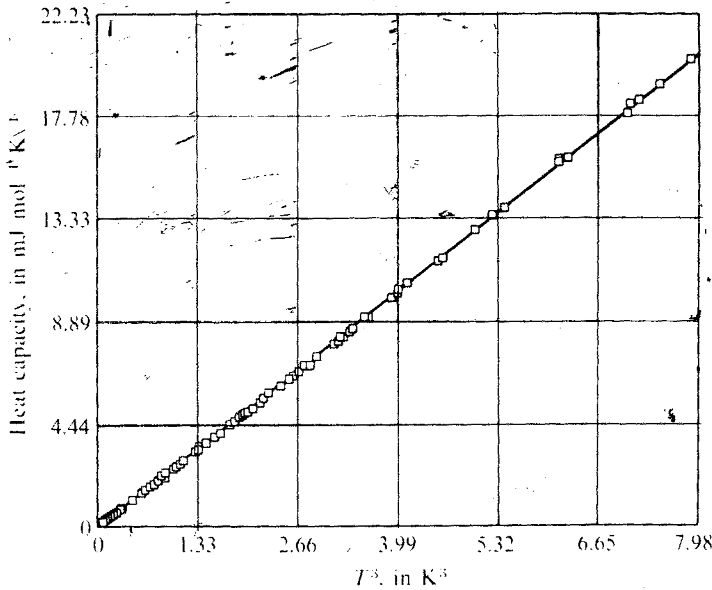
$$e^x = 1 + x + \frac{1}{2} x^2 + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

ويمكن في هذه الحالة الاكتفاء بالحدين الاوليين في النشر ونجد ان السعة الحرارية في هذه الحالة تساوي :

$$C_V = 9R\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_o^{x_D} \frac{x^4 dx}{x^2}$$

$$\simeq 9R\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 . \frac{1}{3} \left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^3$$

$$\simeq 3R$$



الشكل (8.5) تغيرات السعة الحرارية بدلالة T^3

وهي نفس العلاقة لقيمة السعة الحرارية التي تقترحها النظرية الكلاسيكية التي تتوافق مع القيم التجريبية في درجات الحرارة المرتفعة .

ب ـ في درجات الحرارة المنخفضة والتي من أجلها $T \rightarrow 0$ لذا فان المقدار $x \longrightarrow \infty$ وبالتالي نجد انه في هذه الحالة والتي من اجلها $T \ll \Theta_D$ أن :

$$C_V = \frac{12\,\pi^4}{5} R\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \qquad (8.49)$$

تدعى هذه المعادلة باسم قانون ديباي الذي ينص على انه في درجات الحرارة المنخفضة وبالقرب من درجة الصفر المطلق فان

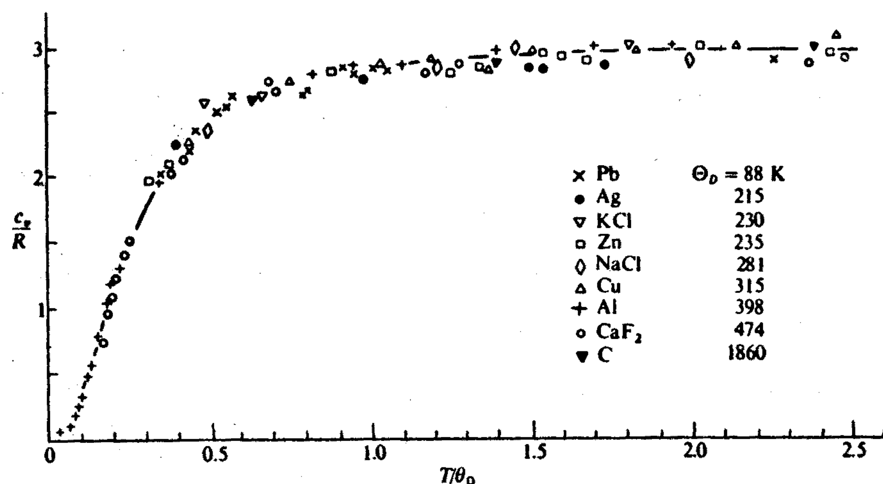
السعة الحرارية تتناقص بشكل أبطأ عما كان يتوقعه نموذج اينشتاين وهذا التناقص في قيمة السعة الحرارية يتوافق مع القيم التجريبية بشكل أفضل (لاحظ الشكل 8.5) وعلى الرغم من أن نموذج ديباي يفترض ان الأمواج المرنة لاهتزازات الشبكة البلورية هي متجانسة ومتماثلة ، الاأن النتائج التجريبية اكدت انسجامها واتفاقها مع هذا النموذج وذلك في درجات حرارة اخفض من $\Theta_D/50$ أو عندما يكون $T/\Theta_D < 0.02$ ومع ارتفاع درجة الحرارة فان السعة الحرارية التجريبية تزداد بشكل أسرع بقليل عما تتوقعه العلاقة النظرية في النموذج السابق • ومن الجدير بالذكر هنا أن النتائج التجريبية الحديثة التي أجريت على المواد الصلبة غير المتبلورة amorphous materials ،بينت أن السعة الحرارية لهذه الموادلاتتوافق مع القيم النظرية التي يقترحها نموذج ديباي حتى في درجات حرارة اخفض من $\Theta_D/100$ أو عندما يكون $T/\Theta_D < 0.01$ •

يبين الشكل (8.6) تغيرات المقدار C_V/R بدلالة المتحول T/Θ_D من أجل عدد من القيم التجريبية لبعض المواد • ويمكن بملاحظة الشكل أخذ الاعتبارات التقريبية التالية :

- عندما يكون المقدار $T/\Theta_D > 1$ ،أو عندما تتجاوز درجة الحرارة T درجة حرارة ديباي Θ_D ،فان الجملة (الجسم الصلب) تسلك سلوك الجملة الكلاسيكية وتكون قيمة C_V مساوية للقيمة الكلاسيكية وهي $3R$ وهي القيمة الموافقة للنموذج التقريبي الاول وهو نموذج دولنغ وبيتي •
- عندما تكون درجة الحرارة أقل من درجة حرارة ديباي فان التأثيرات الكوانتية تصبح مهمة ويلاحظ تناقص قيمة السعة

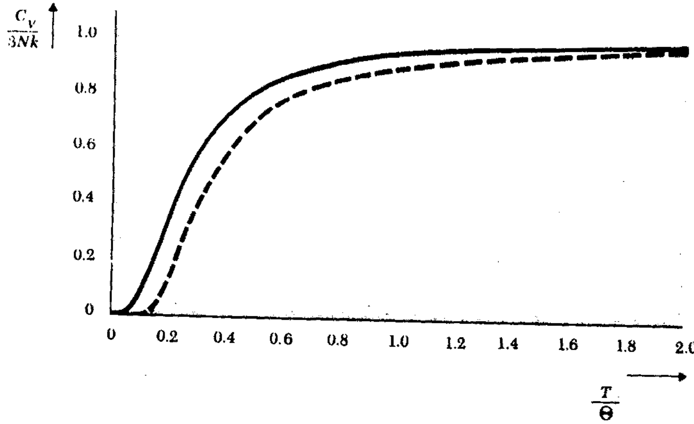
الحرارية حتى الصفر . فمن أجل الرصاص ، حيث تكون درجة حرارة ديباي 88K ، وبالتالي فان درجة حرارة الغرفة تكون أعلى بكثير من درجة حرارة ديباي ،بينما الماس الذي يملك درجة حرارة ديباي 1860 K فان التأثيرات الكوانتية تبقى ظاهرة في درجة حرارة الغرفة .

- في درجات الحرارة المتوسطة ، يوجد توافق جيد بين القيم التجريبية للسعة الحرارية والقيم النظرية المحسوبة بواسطة نموذج اينشتاين ونموذج ديباي .
- في درجات الحرارة المنخفضة جدا فان نموذج ديباي هو النموذج الافضل ويعتبر هذا النموذج هو النموذج التقريبي الثالث . اما نموذج اينشتاين فيعتبر النموذج التقريبي الثاني .



الشكل(8.6)يمثل تغيرات السعة الحرارية بدلالة T/Θ_D من اجل عدد من الاجسام الصلبة

يبين الشكل(8.7) مقارنة بين كلا النموذجين حيث يمثل الخط المتواصلتغيرات السعة الحرارية بدلالة درجة الحرارة. اما الخط البياني المتقطع فيمثل هذه التغيرات من اجل نموذج اينشتاين.



الشكل (8.7) مقارنة بين نموذج اينشتاين ونموذج ديباي النظريين وذلك من آجل $\Theta_E = \Theta_D$.

—=—=—=—=—

الفصل التاسع

تطبيقات الإحصاء الكوانتي (إحصاء فيرمي - ديراك)

9.1- الغاز الالكتروني في المعادن :

بما أن الالكترونات عبارة عن فيرميونات لذا فانها تخضع الى توزع فيرمي - ديراك الكوانتي . ان اغلب العناصر الكيميائية الموجودة في جدول مندلييف هي معادن ، ويمكن فهم الخواص الفيزيائية لها باستخدام نموذج الالكترونات الحرة وهو يعالج في مقرر الجسم الصلب .

ان مايهمنا هنا هو أن الالكترونات الناقلة والناتجة عن الكترونات الطبقة السطحية تشكل مايدعى بالغاز الالكتروني وذلك نظرا لعددها الكبير جدا وباعتبار أن كتلة الالكترونات صغيرة فانها تبقى خاضعة الى توزع فيرمي ديراك .

ان ابسط المعادن في دراسة الغاز الالكتروني هي المعادن القلوية وذلك لأن ارتباط الكترونات التكافوء (الكترونات الناقلية) تكون ضعيفة جدا بالذرة . ففي معدن الصوديوم على سبيل المثال تحوي كل ذرة على الكترون تكافوء وحيدا في الحالة 3S ويكون هذا الالكترون غير مرتبط بأيون الذرة أو أي ايون آخر وانما يكون

مشتركا بين ايونات البلورة ويستطيع ان ينتقل بحرية لذا اطلق عليه اسم الكترون الناقلية لأنه يستطيع أن يشارك في عملية النقل الكهربائي أو الحراري . وبما أن كل ذرة من بلورة معدن الصوديوم تساهم بالكترون تكافوء واحد فقط (أي الكترون ناقلية وحيد) فان مجمل الكترونات الناقلية تشارك في الناقلية (الحرارية أو الكهربائية) للبلورة ، أما الالكترونات الاخرى في معدن الصوديوم فتبقى مرتبطة بالنواة وبالتالي يمكن القول ان معدن الصوديوم الذي يحوي على N ذرة يملك N من الكترونات الناقليه و N من الايونات الموجبة ، وبالتالي فان بلورة الصوديوم تتألف من مصفوفة دورية من الايونات الموجبة التي تحوي النواة والالكترونات الموجودة في الطبقات الداخلية ، وكذلك تحوي على مجموعة كبيرة جدا من الالكترونات التي يطلق عليها اسم الغاز الالكتروني الذي يتصف بأن الالكترونات المشكلة له تتحرك بسرع حرارية وبسبب اثرها الجماعي فان هذه الالكترونات توءدي الى ربط الجسم الصلب ببعضه بعضا . ان هذه الالكترونات المشكلة للغاز الالكتروني لاتخضع الا لحاجز كموني على سطح المعدن وهذا الحاجز هو الذي يضمن بقاء هذه الالكترونات داخل المعدن .

نعلم ان الالكترونات تملك درجة حرية داخلية يطلق عليها اسم السبين Spin وفقا لميكانيك الكم . يمكن لمحور السبين أن يشير لاتجاهين متعاكسين فقط ، احدهما الى الأعلى ↑ والاخر الى الاسفل ↓ ويمكن تصور اتجاه المحور الأعلى أو الاسفل انطلاقا من أن الالكترون يدور في اتجاه عقارب الساعة أو عكسها على الترتيب . تملك الالكترونات في الذرة كمية حركة زاوية كلية ناتجة عن السبين

الالكتروني من جهة وعن الحركة الدورانية للالكترونات حول النواة من جهة أخرى .

تبين تجريبيا ان المسار الحر الوسطي للالكترون يصل الى القيمة 1cm ، أي يمكن لالكترون الناقلية أن يتحرك ضمن المعدن بحرية ضمن هذه المسافة دون ان يحدث أي اصطدام أو انحراف . فاذا علمنا ان كثافة الغاز الالكتروني في معدن الصوديوم تصل الى $10^{29}m^{-3}$ الكترونا يتبادر لنا التفكير والتساؤل عن كيفية تحرك الكترونات الناقلية بحرية وهي تحمل شحنة سالبة وبأعداد كبيرة جدا . بالطبع يمكن فهم ذلك بواسطة مفاهيم الميكانيك الكوانتي واعتبار أن الالكترونات الناقلية المشكلة للغاز الالكتروني في المعدن لاتنحرف بوساطة الايونات الموجودة في الشبكة البلورية والتي تشكل مصفوفة دورية والسبب في ذلك يعود الى أن أمواج المادة تنتشر بحرية في البنية البلورية وكذلك فان الالكترون لايتشتت الانادرا بواسطة الالكترونات الناقلية الاخرى وذلك بالاعتماد على مبدأ باولي ، فالتشتت يعني ضمنا انتقال الالكترون المتشتت الى سوية طاقة اخرى فاذا كانت هذه السوية مشغولة فان التشتت لايحدث .

9.2 ـ تابع توزع فيرمي ديراك :

وجدنا سابقا ان العدد الوسطي للجزيئات في سوية طاقة ما i، في احصاء فيرمي ديراك يعطى بالعلاقة :

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}+1} = \frac{g_i}{e^{(\varepsilon_i-\mu)/KT}+1} \qquad (9.1)$$

حيث μ يمثل الكمون الكيميائي ، في حالة الغاز الالكتروني فان هذا المقدار يمثل طاقة فيرمي وهو يعني فيزيائيا أعلى طاقة يمكن ان يملكها الالكترون في درجة الصفر المطلق ويرمز لهذه الطاقة بالرمز ε_{fo} بالحقيقة ان العلاقة بين μ و ε_{fo} هي من الشكل :

$$\mu = \varepsilon_{fo} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{KT}{\varepsilon_{fo}}\right)^2 \right] \tag{9.2}$$

ويلاحظ من هذه العلاقة أنه في الصفر المطلق ($T = 0$) فان $\mu = \varepsilon_{fo}$ ويلاحظ أيضا أن الكمون الكيميائي يتناقص مع زيادة درجة الحرارة الا أن هذا التناقص صغير جدا بحيث يمكن اهماله وبالتالي يمكن اعتبار أن $\mu = \varepsilon_{fo} = \varepsilon_f$ وتمثل هنا ε_f طاقة فيرمي في الدرجة T .

يعرف التابع المعطى بالعلاقة التالية :

$$F(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \varepsilon_f)} + 1} \tag{9.3}$$

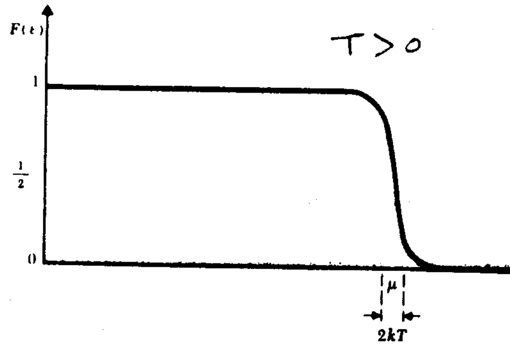
باسم تابع فيرمي ديراك وهو يمثل توزع الالكترونات ويصف حالة الجملة وانشغال الحالة التي تملك طاقة مقدارها ε .ويلاحظ أن تابع فيرمي ديراك يتبع الطاقة ε . اذا كان $\beta\mu << 0$ فيكون $e^{\beta(\varepsilon - \mu)} >> 1$ وبالتالي يتحول التابع F الى تابع توزع ماكسويل ـ بولتزمان التقليدي. في هذه الفقرة فان الذي يهمنا هو الحالة المعاكسة والتي من أجلها :

$$\beta\mu = \frac{\mu}{KT} \gg 1 \qquad (9.4)$$

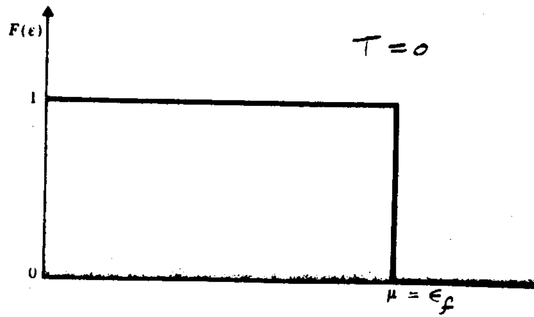
(في الحالة العامة يعبر الكمون الكيميائي عن طاقة جملة معزولة ذات حجم ثابت وذلك بسبب تغير عدد الجسيمات التي تحويها الجملة حيث $\mu = \frac{d\varepsilon}{dN}$) . اذا اكتسب الالكترون طاقة حرارية بحيث تحقق الشرط السابق فيمكن أن نلاحظ أنه عندما يكون $\varepsilon \ll \mu$ فان المقدار $\beta(\varepsilon - \mu) \ll 0$ وبالتالي يمكن اهماله أمام الواحد وينتج عن ذلك أن $F(\varepsilon) = 1$.

من ناحية أخرى وعندما يكون $\varepsilon \gg \mu$ وهو الشرط المعاكس يتحول تابع فيرمي ديراك في هذه الحالة مشابهاً للحالة التقليدية ويتناقص بشكل أسي حيث يكون $F(\varepsilon) = e^{-\beta(\mu - \varepsilon)}$. أما عندما يكون $\varepsilon = \mu = \varepsilon_f$ فيكون عندها $F(\varepsilon) = 1/2$ وبالتالي نجد انه عندما يكتسب الالكترون طاقة حرارية قدرها KT بحيث يكون $KT \ll \mu$ فان سويات الطاقة التي يمكن ان تفرغ جزئيا تقع في المجال $\mu - KT$ وسويات الطاقة الاخرى التي ستملأ جزيئا تقع في المجال $\mu + KT$.

يمثل الشكل (9.1) تغيرات تابع فيرمي ديراك في درجة الحرارة المحددة T ، أما الشكل (9.2) فيمثل تغيرات هذا التابع في درجة الصفر المطلق وهنا يمكن ملاحظة الحالتين التاليتين :



الشكل(9.1)



الشكل(9 .2)

آ- في درجات الحرارة المجاورة لدرجة الصفر المطلق (أي عندما تسعى T الى الصفر) ، يأخذ تابع فيرمي ديراك القيم التالية :

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon \gg \varepsilon_{fo} = \mu &\rightarrow F(\varepsilon) = 0 \\ \varepsilon \ll \varepsilon_{fo} = \mu &\rightarrow F(\varepsilon) = 1 \\ \varepsilon = \varepsilon_{fo} = \mu &\rightarrow F(\varepsilon) = 1/2 \end{aligned}\right\} \quad (9.5)$$

ب - في درجات الحرارة الأعلى من درجة الصفر المطلق . يلاحظ في درجة حرارة الغرفة مثلا ان بعض الالكترونات يمكن أن تثار

حراريا وبالاخص الالكترونات القريبة سوية فيرمي ويمكن أن نميز ثلاث حالات أساسية :

$$\left.\begin{array}{lll} \varepsilon = \varepsilon_f - KT & \longrightarrow & F(\varepsilon) = 0.75 \\ \varepsilon = \varepsilon_f & \longrightarrow & F(\varepsilon) = 0.5 \\ \varepsilon = \varepsilon_f + KT & \longrightarrow & F(\varepsilon) \approx 0.27 \end{array}\right\} \qquad (9.6)$$

9.3 ـ حساب الطاقة الحركية الوسطية للالكترونات :

يمكن حساب الطاقة الحركية الوسطية للالكترونات في الدرجة T بالعلاقة :

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} \varepsilon F(\varepsilon)\, .g(\varepsilon)\, d\varepsilon \qquad (9.7)$$

حيث يمثل N عدد الالكترونات الكلية ، أما المقدار $g(\varepsilon)$ فيمثل كثافة الحالات للالكترونات وهو يساوي $d\Gamma/h^3$ مضروبا بالعدد 2 ، وذلك نظرا لأنه يمكن للالكترون أن يملك قيمتين للف الذاتي وبما أن :

$$g(\varepsilon) = 4\pi V\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \longleftarrow d\Gamma = 4\pi p^2 dp = 2\pi V(2m)^{3/2}\, \varepsilon^{1/2}\, d\varepsilon$$

وبالتالي يمكن الحصول على كثافة الحالات ، بالتعويض في العلاقة (9.7) واستبدال قيمة تابع فيرمي ـ ديراك من المعادلة (9.2) نجد أن :

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{5}\, \varepsilon_{fo} \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{KT}{\varepsilon_{fo}}\right)^2 \right] \qquad (9.8)$$

يلاحظ من هذه العلاقة أن الطاقة الوسطى غير معدومة مهما تكن درجة الحرارة ، أي أن الغاز الالكتروني يملك طاقة غير معدومة حتى في درجة الصفر المطلق حيث يكون :

$$T \to 0 \longrightarrow \bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}_o = \frac{3}{5} \varepsilon_{fo} \qquad (9.9)$$

تدعى الطاقة $\bar{\varepsilon}_o$ بالطاقة الوسطى الصفرية وهي تمثل الطاقة الوسطى للالكترونات في درجة الصفر المطلق . أما المقدار ε_{fo} فيمثل طاقة فيرمي في درجة الصفر المطلق.

9.4 ـ ايجاد طاقة فيرمي ε_{fo} :

ان المعنى الفيزيائي لطاقة سوية فيرمي في الصفر المطلق يعني ضمنا بالاعتماد على تابع التوزع أن احتلال حالة طاقية ذات طاقة أصغر من ε_{fo} يكون مساويا للواحد أي $F(\varepsilon) = 1$ وبالتالي فان هذه الحالات تكون مشغولة (أي ممتلئة) ، أما الحالات التي تكون طاقتها أكبر من ε_{fo} فتكون شاغرة (فارغة) ،وبالتالي يمكن القول ان الالكترونات تحتل سويات الطاقة الأكثر انخفاضا بحيث أن كل الحالات ذات الطاقة الاخفض من طاقة فيرمي ε_{fo} تكون مشغولة بالالكترونات ،وبالتالي فان سوية فيرمي تقابل الحالة الاكثر احتمالا وانشغالا بالالكترونات وتكون الحالات التي تقع فوق سوية فيرمي خالية تماما في درجة الصفر المطلق . وبالتالي فان عدد الالكترونات الكلي الموجود في سويات الطاقة المختلفة يعطى بالعلاقة :

$$N = \int_0^{\infty} N(\varepsilon)\, d\varepsilon = \int_0^{\varepsilon_{fo}} N(\varepsilon)\, d\varepsilon \qquad (9.10)$$

وبما أن :

$$N(\varepsilon)\, d\varepsilon = g(\varepsilon) . F(\varepsilon) . d\varepsilon \qquad (9.11)$$

حيث $F(\varepsilon) = 1$ في درجة الصفر المطلق وذلك من أجل الحالة التي من أجلها $\varepsilon \leqslant \varepsilon_{fo}$ فيكون :

$$N = \int_0^{\varepsilon_{fo}} 4\pi V\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \varepsilon^{1/2}\, d\varepsilon \qquad (9.12)$$

باجراء التكامل السابق نجد أن :

$$\varepsilon_{fo} = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3} \qquad (9.13)$$

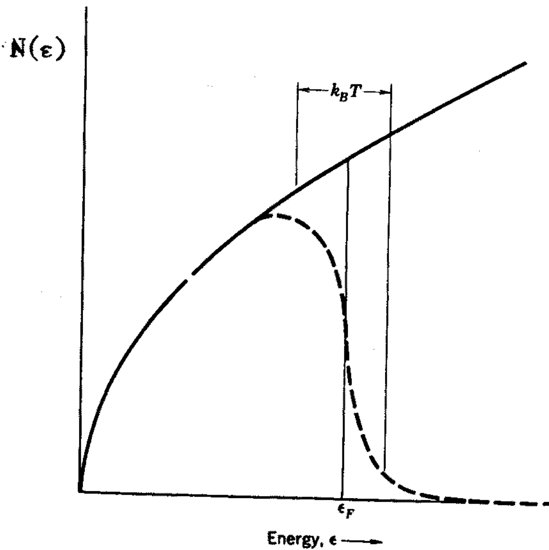
يمثل المقدار $\frac{N}{V}$ عدد الالكترونات في واحدة الحجم أي تركيز الالكترونات وبالتالي تصبح المعادلة السابقة بالشكل :

$$\varepsilon_{fo} = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{2/3} \qquad (9.14)$$

حيث n يمثل تركيز الالكترونات وهو عدد كبير في المعادن لذا فان ε_{fo} يمكن ان تصل الى بضع الكترون فولت كما هو واضح في الجدول (9.1) . أما الشكل(9.3) فيمثل توزع الالكترونات حسب طاقتها :

ε_{fo}	ε_{fo}(eV)	T_f(K)
${}^3_2$He atoms	$0.94x10^{-3}$	10
Li	4,7	$5,4\ x10^4$
K	2,1	$2,4\ x10^4$
Na	3,12	$3,7x10^4$
Cu	7.04	$8,2\ x10^4$

الجدول (9.1) يبين قيم كل من ε_{fo} و T_f لبعض المعادن



الشكل(9.3)

9.5 ـ ايجاد علاقة الطاقة الوسطي في الغاز الالكتروني :

كما أشرنا سابقا ،فأنه عندما ترتفع درجة الحرارة ، فـــان هذا الأمر يوءدي الى اثارة الالكترونات حراريا الى سويات طاقـــة اعلى من سوية فيرمي ، وهذا بالطبع يوءدي الى تغيير توزعهـــا

على الحالات المختلفة ، لايجاد علاقة الطاقة الوسطى ننطلق من تعريف الطاقة الوسطى وتطبيق هذا التعريف على الغاز الالكتروني المدروس في درجة الصفر المطلق ، حيث نجد أن :

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\int_0^\infty \varepsilon N(\varepsilon)\, d\varepsilon}{N} = \frac{\int_0^\infty \varepsilon g(\varepsilon)\, F(\varepsilon)\, d\varepsilon}{\int_0^\infty g(\varepsilon)\, F(\varepsilon)\, d\varepsilon} \qquad (9.15)$$

في درجة الصفر المطلق ،تتحول العلاقة الى الشكل التالي :

$$\bar{\varepsilon}(0) = \frac{\int_0^{\varepsilon_{fo}} \varepsilon g(\varepsilon)\, d\varepsilon}{\int_0^{\varepsilon_{fo}} g(\varepsilon)\, d\varepsilon} \qquad (9.16)$$

بتعويض قيمة $g(\varepsilon)$ بما يساويها واجراء التكاملين في بسط ومقام العلاقة السابقة نجد أن :

$$\bar{\varepsilon}(0) = \frac{3}{5}\, \varepsilon_{fo} \qquad (9.17)$$

ان الغاز الالكتروني يختلف اختلافا جذريا عن الغاز العادي ويمكن ملاحظة ذلك ببساطة من مقارنة العلاقات الرياضية المعبرة عن ذلك والتوصل الى مفاهيم أكثر شموليه وتتفق مع الملاحظات التجريبية . ان الغاز الالكتروني بالحقيقة كما أشرنا سابقا يملك طاقة أصفرية حتى في درجة الصفر المطلق وهذا الامر لاتتوقعه النظرياتالكلاسيكية فبالاعتماد على النظرية الحركية للغازات فان الطاقة الحركية الوسطى تعطى بالعلاقة :

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} KT \tag{9.18}$$

حيث ترمز T الى درجة حرارة الغاز التقليدي وهي ترمز ضمنا الى درجة حرارة الغاز التقليدي الذي تملك جسيماته التي يتألف منها ، التي تخضع الى الغاز المثالي ، الطاقة الحركية الوسطى للغاز الالكتروني في درجة الصفر المطلق . وبالتالي يمكن تقدير الدرجة التي يصبح فيها الغاز الالكتروني غازا كلاسيكيا وذلك بمساواة العلاقتين (9.17)و(9.18) وبالتالي نجد أن قيمة الدرجة التي يصبح عندها الغاز الالكتروني غازا تقليديا هي بحدود 10^4 K وبمقارنة هذه الدرجة مع درجة حرارة فيرمي نجد أنهما من نفس الرتبة . حيث ان درجة حرارة فيرمي T_f تعطىبالعلاقة :

$$\varepsilon_f = K T_f \tag{9.19}$$

وهي تساوي 10K بالنسبة لغاز الهليوم مثلا الذي يمكن دراسته بواسطة النظرية التقليدية . أما بالنسبة للغازالالكتروني فان الامر يختلف تماما . حيث يلاحظ أن طاقة فيرمي ناشئة عن كتلة الجسيمات وعددها في واحدة الحجم (المعادلة 9.13) .

وباعتبار أن T_f بالنسبة للغاز الالكتروني عالية جدا وتفوق بكثير درجة انصهار المعدن فان هذا يعني أن الغازالالكتروني في المعادن عموما يبقى خاضعا الى توزع فيرمي ديراك .

يمكن بملاحظة العلاقة (8.14) أن نجد أنه في انصاف النواقل التي تملك كثافة الكترونات اقل مما نجده في المعادن فان شرط

تطبيق التوزع التقليدي يمكن أن يحدث في في درجات الحرارة العادية وبالتالي فأن التأثيرات الكوانتية في هذه المواد تصبح مهملة ·

9.6 ـ علاقة السعة الحرارية في المعادن :

من الممكن تفسير النتائج التجريبية التي أوضحت أن قيم السعة الحرارية وكذلك النفوذية المغناطيسية للغاز الالكتروني أقل مما هي عليه في الغاز التقليدي المثالي · فبالاعتماد على النظرية التقليدية وبفرض أنه يوجد تساو في التوزع المتساوي للطاقة بين الالكترونات والذرات فانه من الممكن ان تساهم الالكترونات في الحرارة النوعية بالمقدار $\frac{3R}{2}$ مثلها في ذلك مثل أي غاز احادي الذرة ، الا أن الحقيقة لم تكن كذلك ويمكن توضيح ذلك بالاعتماد على المفاهيم الكوانتية التي يخضع لها الغاز الالكتروني · لايجاد السعة الحرارية تستخدم العلاقة (9.8) للحصول على الطاقة الداخلية الوسطى U :

$$U = N\bar{\varepsilon} = \frac{3}{5}\,\varepsilon_{fo}\,N\left[1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{KT}{\varepsilon_{fo}}\right)^2\right] \qquad (9.20)$$

وبالتالي فان السعة الحرارية تعطى بالعلاقة :

$$C_V = \frac{N\pi^2 K^2}{2\varepsilon_{fo}}\,T \qquad (9.21)$$

$$= N_o\, n\,\frac{\pi^2 K^2 T}{2\varepsilon_{fo}} \qquad (9.22)$$

أما السعة الحرارية المولية فتعطى بالعلاقة :

$$c_V = \frac{C_V}{n} = \frac{\pi^2 KT}{2\varepsilon_{fo}} R \qquad (9.23)$$

حيث R ثابت الغازات العام (R = N K)و N يمثل عــــدد أفوكادرو ٠

لنأخذ على سبيل المثال الفضة حيث يكون تركيز الالكترونــات مساويا $5,86 x 10^{28}$ m^{-3} وبالتالي فان :

$$\varepsilon_{fo} = \frac{(6.62x10^{-34})^2}{2\ x9x10^{-31}} \left(\frac{3\ x5,86x10^{28}}{8\pi}\right)^{2/3}$$

$$= 9\ x10^{-19}\ \text{Joul} = 5,6\ \ eV$$

وذلك باستخدام العلاقة (9.14)

وبالتالي فان الطاقة الوسطى تعطى بالعلاقة :

$$\bar{\varepsilon}_{fo} = \frac{3}{5}\ \varepsilon_{fo} = 3,46\ \ eV$$

أما السعة الحرارية المولية فتكون مساوية :

$$c_V = 7.6\ x10^{-5}\ TR$$

وفي درجة حرارة الغرفة (~ 300 K) تكون مساوية :

$$c_V = 0.023\ R$$

وهي أقل بكثير من القيمة التي تتوقعها النظرية التقليدية

لذا فان مشاركة الالكترونات في السعة الحرارية تكون صغيرة جدا ومهملة وهذا الامر على اتفاق مع القيم التجريبية ·

9.7 ـ الاصدار الالكتروني الحراري: Thermoionic Emission

وجدنا سابقا أنه عندما تكون $T = 0$ فان جميع سويات الطاقة الادنى من سوية فيرمي تكون مشغولة بالالكترونات ، أما السويات الطاقية الاعلى من سوية فيرمي فتكون شاغرة ، ولايستطيع الالكترون الذي طاقته تساوي $\bar{\varepsilon}_f$ ان ينتقل الى سوية طاقة أعلى بسبب وجود الحاجز الكموني عند سطح المعدن ، يرمز لارتفاع هذا الحاجز بالرمز $\emptyset$ وهو عبارة عن مقدار طاقي ويدعى باسم تابع العمل Work Function · اذا كانت طاقة الالكترونات المثارة حراريا أكبر من طاقة الحاجز الكموني فانها تستطيع الهروب خارج سطح المعدن وتدعى هذه الظاهرة باسم الاصدار الالكتروني الحراري · من الممكن عمليا تجميع هذه الالكترونات بواسطة مصعد موجب بالنسبة للسطح الذي يصدر الالكترونات المثارة (المهبط)وتتوقف عملية انتقال الالكترونات أي اصدارها من المهبط الى المصعد على فرق الجهد المطبق بين المصعد والمهبط ،فاذا كان هذا الفرق كبيرا بدرجة كافية فان المصعد Anode يستطيع التقاط جميع الالكترونات الصادرة عن المهبط Cathode وبالتالي فان التيار سيصل الى حالة الاشباع ويسمى بتيار الاشباع وتعطى كثافته أي كثافة تيار الاشباع Saturation current density بعلاقة تدعى علاقة ريتشاردسون ـ داشمان Richardson – Dushman والتي يمكن استنتاجها كمايلي :

لنفرض أن الالكترونات الصادرة حراريا تتحرك في الاتجـــــاه x وبسرعة مقدارها v_x ، حيث ان الاتجاه x عمودي على سطـــــح المهبط . خلال زمن قدره dt فان الالكترونات التي تبعد مسافـــــة قدرها $x = v_x\, dt$ من المصعد يمكن ان تصل المصعد ،وبما أن مساحة المقطع A للمصعد عموديا على x فان هذه الالكترونات تكـــــون موجودة في حجم قدره :

$$V = v_x . dt . A \tag{9.24}$$

يمكن البرهان على ان تابع توزع مركبة السرعة v_x تعطىبالعلاقة :

$$dN_{v_x} = \frac{4\pi m^2 KTV}{h^3} Ln[\ 1+ exp(\frac{\varepsilon_f - \varepsilon_x}{KT})\ ]\ dv_x \tag{9.25}$$

بالقسمة على $A.dt$ والضرب في شحنة الالكترون e نحصل علـــى كمية الشحنة التي تتجمع في واحدة المساحات في واحدة الزمن أي على كثافة التيار :

$$dJ_{v_x} = \frac{4\pi me\ KT}{h^3} Ln[1+ exp\ (\frac{\varepsilon_f - \varepsilon_x}{KT})]\ d\varepsilon_x \tag{9.26}$$

حيث أن :

$$d\,\varepsilon_x = m\, v_x\, dv_x$$

تعطي العلاقة (9.25) مساهمة الالكترونات التي تشارك فـــي تيار الاصدار الحراري الايوني وتتحرك بالاتجاه x . وبسبب وجـــود الحاجز الكموني من سطح المعدن فان ذلك يوءدي الى ابطاء سرعـــة الالكترونات التي تقترب من السطح . فاذا رمزنا ب E_B لطاقـــة

الالكترون التي يجب على الاقل ان يمتلكها وهي تكون كافية للهروب من سطح المعدن ، لذا فان الالكترونات التي تستطيع أن تشارك في تيار الاشباع تلك التي تملك طاقة أكبر من E_B وبالتالي يمكن الحصول على كثافة تيار الاشباع بالعلاقة :

$$J_{sat} = \frac{4 \pi m e KT}{h^3} \int_{E_B}^{\infty} Ln[\exp(\frac{\varepsilon_f - \varepsilon_x}{KT}) + 1] \, d\varepsilon_x$$

وبما ان $\varepsilon_x > \varepsilon_f$ فان المقدار $\frac{\varepsilon_f - \varepsilon_x}{KT}$ يكون سالبا وكبيرا وبالتالي فان الحد الأسي من العلاقة السابقة يكون صغيرا بحيث يمكن استخدام التقريب التالي :

$$Ln(X+1) \simeq X$$

وبالتالي نجد أن:

$$J_{sat} = A T^2 \exp(-\frac{\emptyset}{KT}) \qquad (9.27)$$

حيث

$$\emptyset = \varepsilon_B - \varepsilon_f$$

$$A = \frac{4 \pi meK^2}{h^3} = 1,2 \times 10^6 \; A.m^{-2} \; K^{-2} \qquad (9.28)$$

يمكن حساب $\emptyset$ تجريبيا برسم تغيرات $Ln\frac{J_{sat}}{T}$ بدلالة $1/T$ حيث نحصل على خط مستقيم ميله يساوي $-\frac{\emptyset}{K}$ ، أما نقطة تقاطعه مع المحور $1/T$ اي من أجل $1/T = 0$ فتعطى قيمة A وهو مقدار ثابت ويدعى باسم ثابت ريشاردسون - دشمان وفي أغلب الاحيان باسم ثابت ريتشاردسون .



درجة حرارة ديباي Θ_o مقدره بالكلفن ٠

Li 344	Be 1440											B	C 2230	N	O	F	Ne 75
Na 158	Mg 400											Al 428	Si 645	P	S	Cl	Ar 92
K 91	Ca 230	Sc 360	Ti 420	V 380	Cr 630	Mn 410	Fe 470	Co 445	Ni 450	Cu 343	Zn 327	Ga 320	Ge 374	As 282	Se 90	Br	Kr 72
Rb 56	Sr 147	Y 280	Zr 291	Nb 275	Mo 450	Tc	Ru 600	Rh 480	Pd 274	Ag 225	Cd 209	In 108	Sn w 200	Sb 211	Te 153	I	Xe 64
Cs 38	Ba 110	Laβ 142	Hf 252	Ta 240	W 400	Re 430	Os 500	Ir 420	Pt 240	Au 165	Hg 71.9	Tl 78.5	Pb 105	Bi 119	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd 200	Tb	Dy 210	Ho	Er	Tm	Yb 120	Lu 210
Th 163	Pa	U 207	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

ملاحظة : يشير الدليل صفر لـ Θ للحد الادنى للقيم التجريبية لدرجة الحرارة ٠

الفصل العاشر

مدخل إلى إحصاء جيبس

مفهوم طاقم جيبس والانتروبية الإحصائية

بينا في الفصول السابقة طرق تطبيق الاحصاءات الأولية التي يمكن فيها اهمال التأثيرات المتبادلة بين الجسيمات ،ومع ذلك فقد كنا قد بينا ان هذا التأثير يسمح باقامة التوازن الحراري داخل الجملة ولكنه لم يكن كافيا بالقدر الذي يسمح لنا بالتحدث عن الطاقة الفردية لكل جسيمة .

من الناحية العملية ، هذا التقريب الذي يسمح لنا بحل العديد من المسائل الفيزيائية بحسابات بسيطة نسبيا ليس مبررا دوما، ولعل المثال الاكثر بساطة هو مثال الغازات الحقيقية ، فنحن نعلم ان معادلة الحالة $PV= nRT$ ليست محققة الاضمن الحدود التي يتناهى فيها الضغط P الى الصفر . ولكي تعالج الجمل الحقيقية بالطرق الاحصائية أقام جيبس Gibbs احصاء الجمل المتفاعلة فيما بينها .

10.1 ـ تذكرة بالميكانيك الكلاسيكي:

يمكن معالجة مسائل الميكانيك الكلاسيكي على أفضل وجه باستخدام مفاهيم المتحولات المعممة للاحداثيات q_i والدفوع (كميات الحركة p_i) التي تستخدم في معادلات الحركة الكلاسيكية بالشكل الهاملتوني. اما سبب استخدام هذه الاحداثيات والدفوع المعممة بدلا من الاحداثيات والسرع فسيتضح لنا بعد قليل حين نناقش نظرية ليوڤيل . وسنذكر أولا بتعاريف التحولات المعممة المذكورة p_i و q_i وبما تنص علية معادلات هاملتون .

عدد المقادير المستقلة التى يجب اعطاوءها لتحديد موضع جملة وبشكل وحيد التعيين يدعى درجة حرية الجملة . هذه المقادير ليست بالضرورة الاحداثيات الديكارتية لموضع نقطة وانما حسب شروط المسألة المطروحة يمكن اختيار جملة أخرى من الاحداثيات التي قد تكون أكثر ملاءمة. مثلا بفرض s مقدار كيفي فان $q_1, q_2, \ldots\ldots q_s$ تمثل تماما موضع جملة ما (لها s درجة حرية) تسمى الاحداثيات المعممة ومشتقاتها بالنسبة للزمن (وسنرمز لها بنقطة فوق الرمز) $\dot{q}_i$ تسمى السرع المعممة .

لايكفي مع ذلك اعطاء الاحداثيات المعممة كي نحدد "الحالة الميكانيكية" لجملة في لحظة ما بمعنى أن ذلك لايسمح لنا بالتنبوء عن موضع الجملة في اللحظة التالية . فمن أجل قيم معطاة للاحداثيات يمكن أن يكون للجملة سرعا كيفية وتابعة لقيم تلك الاحداثيات وسيكون بالتالي موضع الجملة مختلفا في اللحظة التالية (أي بعد مدة صغيرة جدا من الزمن dt) . وتبرهن التجربة أن اعطاء

الاحداثيات والسرع معا يحدد حالة الجملة ويسمح بشكل عام توقع حركتها في المستقبل وهذا يعني من وجهة نظر رياضية أن الاحداثيات q والسرع $\dot{q}$ في لحظة ما تعرف تماما وبصورة وحيدة قيم التسارعات عند تلك اللحظة . اما عبارة قانون نيوتن الثاني بدلالة معادلات لاغرانج فهي :

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \qquad (10.1)$$

حيث $i=1,2,3.....,S$ وحيث من أجل جملة بسيطة يعطى تابع لاغرانج L بدلالة الطاقة الحركية T والطاقة الكامنة U على الشكل:

$$L(q_i,\dot{q}_i) = T - U \qquad (10.2)$$

ويمكن التحقق من أن المعادلة (10,1) تمثل قانون نيوتن الثاني بوضع $q_i = x$ مثلا فنجد $L = \frac{1}{2} mV^2 - U$ ويكون :

$$M\ddot{x} = -\frac{\partial U}{\partial x}$$

ولكن $-\frac{\partial U}{\partial x}$ تمثل مركبة القوة $\vec{F}$ كونها محفوظة على المحور x ونجد التالي أن :

$$F_x = M\ddot{x}$$

واذا كانت الجملة موءلفة من N جسيمة نقطية فان S ستساوي 3N وتأخذ الطاقة الحركية في العلاقة (10.2) الشكل :

$$T = \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{3N} M_j \dot{q}_j^2$$

في الشكل الهاملتوني لمعادلات الحركة لهذه الجملة نستعيض عن S معادلة تفاضلية من المرتبة الثانية (العلاقة 10.1)بـ 2S معادلة تفاضلية من المرتبة الاولى ، نعرف الدفع المعمم بالعلاقة :

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \qquad (10.3)$$

ويعرف الهاملتوني H بالعلاقة :

$$H(p_i, q_i) = \Sigma p_i \dot{q}_i - L(q_i, \dot{q}_i) \qquad (10.4)$$

فيكون

$$dH = \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} dp_i + \frac{\partial H}{\partial q_i} dq_i \right)$$

$$dH = \sum_i (p_i d\dot{q}_i + \dot{q}_i dp_i) - \sum_i \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} d\dot{q}_i + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} dq_i \right) \qquad (10.5)$$

حيث تختزل الحدود التي تحوي $d\dot{q}_i$ حسب التعريف (10.3).

اضافة لذلك نجد من معادلات لاغرانج (10.1) أن :

$$\frac{\partial L}{\partial q_i} = \dot{p}_i$$

وبالتالي نجد من العلاقة (10.5) أن :

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i \; , \qquad \frac{\partial H}{\partial q_i} = -\dot{p}_i \qquad (10.6)$$

التي تعرف بمعادلات هاملتون للحركة .

10.2– الجمل والطواقم:

في الميكانيك الاحصائي تدرس عادة جملا حقيقية قد تكون مثلا كتلة جليد ، أو الكترونات في جزء من سلك نحاسي ، أو وعاء يحوي تفاعلا بين جزيئات H_2 ، Cl_2 و HCl، أو ترانزستور ، أوجوف نجم . فالجملة هي الشيء الحقيقي الذي يهمنا دراسته . في بعض الاحيان قد نعالج أمر الكترون مفرد أو بروتون مفرد أو جزيئة مفردة كجملة ولكننا كقاعدة فيما يلي سنخص الجمل المدروسة بأن لها أبعادا ماكروسكوبية مؤلفة من جسيمات عدة تتفاعل (أوتتبادل التأثير) فيما بينها . ويجب ان ننتبه الى هذا المفهوم لكلمة " جملة " اينما وردت في هذا الفصل .

لكي نبدأ مناقشة الخصائص الترموديناميكية أو الاحصائية لجملة يجب ان نحدد كل الوسطاء المتعلقة بها والتي نفرض أنها مثبتة تحت تأثير عامل خارجي . وهكذا فنحن نريد ان نعلم عدد جسيمات كل نوع في الجملة ، الحجم ، الطاقة، درجة الحرارة ، شدة الحقل المغناطيسي ... الى آخره . الا أن المدى الاقصى لمعرفتنا بالجملة سيكون محدودا بمبدأ الشك في الميكانيك الكوانتي كما وجدنا في الفصول السابقة .

مايهمنا هو دراسة الجمل قرب أو في حالات توازنها الترموديناميكي نقول ان الجملة تكون في حالة توازن ترموديناميكي عندما توضع بتماس مع خزان حراري لمدة طويلة وكافية من الزمن ، بذلك فان جملة معزولة كبيرة ستصل بعد فترة من الزمن مهما طالب الى حالة التوازن الترموديناميكي . نحن نعلم من دراستنا السابقة أنه في

تلك الظروف تسلك الجملة سلوكا بسيطا متناسقا بحيث يمكننا الاجابة على العديد من الاسئلة العملية والمهمة المتعلقة بالجملة دون معرفة مفصلة بالحركة الفردية لجسيماتها .

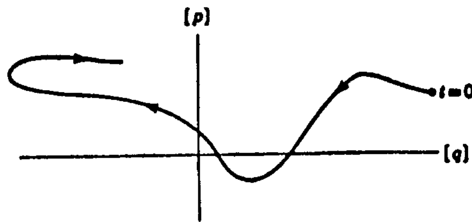
ان تطور جملة مفردة مؤلفة من N ذرة خلال الوقت يكون معلوما اذا عرفنا قيم 6N من الاحداثيات ودفع معمم q و p كمقادير متغيرة تابعة للزمن . ويمكن تمثيل هذا التطور هندسيا بمسار مفرد في فراغ p و q ذي 6N بعدا . نسمي هذا الفراغ (q , p) فراغ الطور Γ للجملة .في الشكل(10.1) تمثل الرموز [p] و [q] المحاور 3N للدفع والمحاور 3N للاحداثيات المعممة على الترتيب . في بعض الاحيان يستخدم فراغ طور سداسي الابعاد ليمثل حركة جسيمة مفردة ، هذا الفراغ الذي يرمز له عادة بالرمز μ ويسمى فراغ الطور μ هو الذي عيناه في الفقرة 4.2 حين بحثنا الاحصاءات الاولية وبشكل خاص احصاء ماكسويل ـ بولتزمان الا أننا فيما يلي سنخص دوما الفراغ Γ بمناقشاتنا اللاحقة.

ان المقادير الفيزيائية التي تهمنا معرفتها لجملة في حالة توازن ترموديناميكي تكون في معظمها عادة متوسطات زمنية (متوسط بالنسبة للزمن) نأخذها خلال فترة من الزمن ملائمة وذلك على طول جزء من مسار الجملة في فراغ الطور . فمثلا قياس الضغط أوالطواعية المغناطيسية يتم خلال فترات زمنية يحدث أثناءها عدد هائل من التصادمات الذرية أو اهتزازات جسيمات الجملة .

نحن نعلم بالتجربة أن اعادة مثل هذه القياسات في وقت لاحق ستعطينا نفس النتائج الأولية شرط ان تبقى الشروط الخارجية دون تغيير

شرط مثلا ان لايتغير عدد جسيمات الجملة وأن تبقى طاقتها مصانة . بدلا من مصونية طاقتها بدقة يكفي أن نحافظ على درجة حرارتها ثابتة . ان المبدأ التجريبي بأن ضغط كمية محددة من غاز ما عند درجة حرارة ثابتة يبقى هو نفسه اذا قيس في العام ١٩٩٠ أوفي العام ٢٠٠٠ يمثل فرضية أن الجملة مستقرة خلال متوسط زمني ملائم وذلك على المسار الحركي للجملة في فراغ الطور . ان المتوسط الزمني هذا يمكن أن نأخذه على فترة زمنية قد تكون قصيرة جدا : ميلي ثانية، ثوان ، ساعات وذلك وفقا لمتطلبات أجهزة القياس والجملة المدروسة .

من الصعب أن نستخدم طرقا رياضية لنحسب المتوسط الزمني الذي يهمنا ،اضافة الى ان الجمل المعقدة التي نتعامل معها تبدو وكأنها "تلخبط" نفسها (تسلك في داخلها سلوكا عشوائيا) بين فترات الملاحظة الا اذا تمت الملاحظات بعد فترة من الوقت اطول من زمن مميز للجملة يسمى زمن الاسترخاء . يحدد زمن الاسترخاء هذا بشكل تقريبي الزمن اللازم انقضائه كي تتخامد ترجحات خصائص الجملة المدروسة (الترجحات التلقائية أوالترجحات المنتظمة).

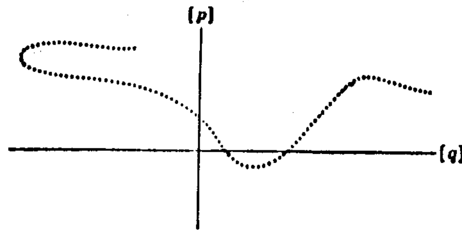


الشكل(10.1) مسار جملة في فراغ الطور

لقد قام العالم الفيزيائي النمساوي جيبس J. Willard Gibbs بتقدم كبير في مسألة حساب القيم الوسطى للمقادير الفيزيائية ، فاقترح أنه بدلا من أخذ متوسطات بالنسبة للزمن يمكننا ان نتصور مجموعة من جمل متشابهة موزعة عشوائيا بصورة مناسبة suitably randomized ـ وناخذ المتوسطات على هذه المجموعة من الجمل في زمن واحد . تسمى مجموعة الجمل المتشابهة هذه " طاقما من الجمل " ensemble of systems ويجب أن ننظر اليه كتركيب فكري يحاكي ويمثل في وقت واحد خصائص الجملة الفعلية عندما تتطور خلال الزمن . كلمة طاقم استخدمناها هنا كترجمة لكلمة ensemble والتي لها معنى خاص في الميكانيك الاحصائي قد لايقره معظم اللغويين .

يتألف الطاقم من عدد كبير جدا من الجمل التي يتشابه جميعها في التركيب بقدر مانعلم نحن عن هذا التركيب . كل جملة في الطاقم تمثل نسخة طبق الأصل عن الجملة الفعلية . وينتج عن عملية الانشاء للطاقم ان كل جملة فيه تخضع لنفس الشروط الخارجية المطبقة على الجملة الفعلية . الطاقم " عشوائي بشكل مناسب " بمفهوم ان كل كل توزع نسبي للاحداثيات والسرع ممكن للجملة الفعلية خلال الزمن ممثل " في الطاقم بجملة أو أكثر في نفس اللحظة من الزمن يقال عندها : ان الطاقم يمثل الجملة .

يوضح الشكل(10.2) قسما صغيرا من طاقم. يمثل هذا القسم المبين في الشكل ، جمل الطاقم عند لحظة واحدة من الوقت ،مسار الجملة الفعلية خلال فترة من الزمن والمبين في الشكل (10.1).



جزء من الطاقم ، يمثل الجزء المبين هنا الجزء المبين في الشكل (10.1) من المسار . توافق كل نقطة جملة من جمل الطاقم . في الطاقم الحقيقي تتوزع الجمل عادة بشكل مستمر على طول المسار أو بقربه .

الشكل رقم (10.2)

كل نقطة في الشكل (10.2) تمثل جملة من الطاقم . الطاقم الكلي سيكون أكبر بكثير جدا وأكثر تعقيدا من هذا الجزء الصغير المبين في الشكل .

تكمن فكرة المخطط الذي ابتدعه جيبس بأننا نستعيض عن القيم الوسطى خلال الزمن لجملة واحدة ، بمتوسطات على طاقم هي متوسطات عند زمن معين مأخوذ لجميع الجمل الموجودة في الطاقم .

يوافق متوسط الطاقم تمثيلا واقعيا أفضل للحالة الفعلية للجملة من ذلك المأخوذ على متوسط بالنسبة للزمن،فنحن لانعلم حقا الشروط البدائية لجملة وبالتالي لانعلم كيف نأخذ المتوسط الزمني . يصف متوسط الطاقم اذا جهلنا بصورة مناسبة .

معضلتنا التالية ستكون في معرفة كيف نركب الطواقم المناسبة اذا كانت الجملة الممثلة بطاقم في حالة توازن حراري فاننا سنتطلب الشرط في ان تكون متوسطات الطاقم مستقلة عن الزمن . وهذا شرط معقول . فالقيم الوسطى للخصائص الفيزيائية الماكروسكوبية

لجملة في حالة توازن حراري لاتتغير خلال الزمن ولهذا يجب أن يكون الطاقم الممثل للجملة بحيث أن متوسطات الطاقم لاتتعلق باللحظة الزمنية التي يتم عندها أخذ هذه المتوسطات . تسمى متوسطات الطاقم أحيانا المتوسطات الحرارية .

10.3 – نظرية ليوڤيل :

يمكن ان يتحدد الطاقم بأن نأخذ عدد الجمل

$$D(q,p)\ dq\ dp \qquad (10.6)$$

في عنصر الحجم $dq\ dp$ من فراغ الطور . ويكون لدينا من أجل N جسيمة :

$$dp = dp_1\ dp_2 \ldots\ldots\ldots dp_{3N}$$
$$dq = dq_1\ dq_2 \ldots\ldots\ldots dq_{3N} \qquad (10.7)$$

أي أننا نعين الطاقم باعطاء كثافة الجمل في فراغ الطور Γ . فنقول عندها ان الجمل ممثّلة " بالمفهوم الاحصائي بوساطة الطاقم $D(p,q)$ – عدد جمل الطاقم في واحدة الحجوم من فراغ الطور – Γ .

وبصورة موافقة لماذكرناه آنفا نعرف متوسط الطاقم لكمية $A(q,p)$ بالعلاقة :

$$\overline{A} = \frac{\int A(q,p)\ D(q,p)dq\ dp}{\int D(p,q)dq\ dp} \qquad (10.8)$$

ولما كان الطاقم يمثل سلوك الجملة الفيزيائية فان متوسط الطاقم لكمية يعطينا القيمة الوسطى للكمية الفيزيائية الفعلية .

ان أحد الشروط التي يجب ان يحققها الطاقم كي يمثل جملة في حالة توازن احصائي هو أن يكون تركيب الطاقم مستقل عن الزمن أي $\partial D/\partial t$ يجب ان يكون مساويا الصفر .

لنفحص عن قرب مقتضيات هذه الشروط. أولا اذا كان عدد جمل الطاقم لايتغير خلال الزمن ،فان التابع D يجب ان يحقق معادلة الاستمرار المعروفة :

$$\frac{\partial D}{\partial t} + \text{div}\,(DV) = 0$$

التي تعبر فقط على ان ماينساب الى داخل عنصر الحجم اما ان يخرج منه ثانية او يبقى داخل العنصر. وحيث V تمثل السرعة و div موءثر التفرق في فراغ الطور ذي 6N بعدا. بتطبيق موءثر التفرق تصبح معادلة الاستمرار على الشكل :

$$\frac{\partial D}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial}{\partial q_i}(D\dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i}(D\dot{p}_i)\right] = 0$$

أو :

$$\frac{\partial D}{\partial t} + \sum_{i} \frac{\partial D}{\partial q_i}\dot{q}_i + \frac{\partial D}{\partial p_i}\dot{p}_i + D\left(\frac{\partial}{\partial q_i}\dot{q}_i + \frac{\partial}{\partial p_i}\dot{p}_i\right)\,] = 0$$

مابين قوسين معدوم بالمطابقة : باستخدام معادلات هاملتون (10.9) يكون :

$$\frac{\partial}{\partial q_i}\dot{q}_i+\frac{\partial}{\partial p_i}\dot{p}_i=\frac{\partial}{\partial q_i}\frac{\partial H}{\partial p_i}-\frac{\partial}{\partial p_i}\frac{\partial H}{\partial q_i}=0 \quad (10.10)$$

لان :

$$\frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i}=\frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i}$$

من المعادلتين (10.9)و(10.10)ة نحصل على نظرية ليوفيل الشهيرة :

$$\frac{\partial D}{\partial t}+\Sigma\left[\frac{\partial D}{\partial q_i}\dot{q}_i+\frac{\partial D}{\partial p_i}\dot{p}_i\right]\equiv\frac{dD}{dt}=0 \quad (10.11)$$

حيث $\frac{dD}{dt}$ تفاضل تام .

تعبر هذه النتيجة عن أن الكثافة في فراغ الطور لاتتغير بل تبقى ثابتة عندما ننتقل على مسار ما في هذا الفراغ . ولهذه النظرية أهمية قصوى في الميكانيك الاحصائي . ونلاحظ أن وصولنا ببساطة الى هذه النتيجة تقوم – من خلال المعادلة (10.10)– على اختيارنا أن فراغ الطور قائم على تركيب فراغ الاحداثيات مع فراغ الدفوع (كميات الحركة) . ولهذا السبب نستخدم الاحداثيات المعممة مع الدفوع المعممة في هذه النظرية علما أنه في بعض المسائل قد يستخدم فراغ السرع مع فراغ الاحداثيات الا أنه لن يكون ذي نفع بشكل عام .

لقد تطلبنا أن يكون الطاقم الممثل لجملة فيزيائية في حالة توازن بحيث ينعدم تابع الكثافة ($D\ (q,p)$) ،وبالتعويض في العلاقة (10.11) نجد :

$$\sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial D}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial D}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = 0$$

أو :

$$\vec{V} . \overrightarrow{\text{grad } D} = 0 \qquad (10.12)$$

أي أن الجملة تتحرك على سطح سوية : ثابت = D

ان أبسط طريقة في اقامة طاقم توازن هو أن نجعل D منذ البدء موزعة بصورة منتظمة على كل فراغ الطور فيساوي عندها كل من $\frac{\partial D}{\partial q_i}$ و $\frac{\partial D}{\partial p_i}$ الصفر ، ويصبح الطاقم المنتظم دائما .

ان شرطا أكثر عمومية من أجل التوازن الاحصائي هو أن نأخذ D كتابع فقط لكمية ما تكون ثابتة حركة للجملة كالطاقة . لنرمز لهذه الكمية بالرمز α كثابتة حركة وبحيث $\frac{\partial \alpha}{\partial t} = 0$. ولكن اذا كانت α (q,p) ثابتة حركة فان الجملة تتحرك على السطح ثابت = α ولما كان اختيارنا لِ D بحيث يكون تابعا فقط لِ α فهذا يقتضي ان الجملة تتحرك على السطح : ثابت = D وهكذا فالعلاقة (10.12) تكون محققة ويكون $\frac{\partial D}{\partial t} = 0$ محققا لنظرية ليوفيل. اذا كان $\frac{\partial \alpha}{\partial t} = 0$ فالتابع D(α) يصف طاقما باقيا بصورة دائمة. ان الطواقم التي سنعتبرها في كتابنا هذا ستكون توابع للطاقة .

10.3.A ـ مثال على حساب متوسط الطاقم ومتوسط الجملة

لنعتبر جملة مؤلفة من N جسيمة . ان متوسط الجملة بالنسبة للاحداثي x للجسيمات يساوي :

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} x_i \qquad (10.13)$$

اذا كان الجملة β تنتمي الى طاقم،فان :

$$\bar{x}^{\beta} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} x_i^{\beta} \qquad (10.14)$$

يمثل متوسط الجملة للجملة β من الطاقم • ويكون متوسط الطاقم من أجل طاقم موءلف من L جملة مساويا :

$$\bar{\bar{x}} = \frac{1}{L} \sum_{\beta=1}^{L} \bar{x}^{\beta} = \frac{1}{LN} \sum_{\beta=1}^{L} \sum_{i=1}^{N} x_i^{\beta} \qquad (10.15)$$

وباستخدام اصطلاحات المعادلة (10.8) يكون متوسط الطاقم مساويا :

$$\bar{x} = \frac{\int D(q,p)x \, dq \, dp}{\int D(q,p) \, dq \, dp} \qquad (10.16)$$

حيث x تمثل متوسط الاحداثي x لجملة ويساوي :

$$x = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} x_i(q) \qquad (10.17)$$

10.3.B ـ كثافة احتمال الطاقم :

يمكننا أخيرا ادخال مفهوم كثافة الاحتمال لجمل في فراغ الطور ($\rho(q,p)$ على الشكل :

$$\rho(q,p) = \frac{D(q,p)}{\int D(q,p) \, dq \, dp} \qquad (10.18)$$

أي :

$$\rho = \frac{D}{N_t} \qquad (10.19)$$

حيث N_t هو العدد الكلي للجمل في الطاقم المعتبر . ويجب تنظيم كثافة الاحتمال هذه الى الواحد :

$$\int \rho \, dq \, dp = 1 \qquad (10.20)$$

حيث يمتد التكامل على فراغ الطور بعد الاخذ بعين الاعتبار القيود المفروضة على الجملة .

10.4 – الطواقم والحد الترموديناميكي :

يسمح الميكانيك الاحصائي استنادا الى ماسبق بادخال أنواع متعددة من الطواقم، وحيث نستطيع استخراج مختلف المقادير الترموديناميكية باستخدام أي من هذه الطواقم . هذه المقادير الترموديناميكية لجملة ما يجب أن تكون متطابقة مهما كان الطاقم الذي نعتبره .

هذه الحقائق تحدد وجود بعض القيود المفروضة على طبيعة التاثيرات المتبادلة بين العناصر بأن الجملة المدروسة يجب ان تؤخذ كبيرة بشكل كاف أي $N \longrightarrow \infty$ و $V \longrightarrow \infty$ مع الابقاء على الكثافة N/V ثابتة. يعرف هذا الحد باسم الحدالترموديناميكي.

ان الحاجة الى أخذ الحد الترموديناميكي بعين الاعتبار هو ذو حدين : فهو من جهة يكفل تجانس الجملة أو بقول آخر يبطل تأثير الحدود المتاخمة لها . كما يمكننا من جهة ثانية الحصول

على قيمة مفردة " لتابع التماس " ، وبالتالي نحصل على قيم وحيدة للكميات الترموديناميكية الخاصة بالجملة المدروسة .

10.5 ـ توابع التوزع في فراغ الطور Γ :

درسنا في الفصول السابقة توابع التوزع للجزيئات وكذلك بالنسبة للجسيمات متعددة الجزيئات في الغازات ، نعمم في الميكانيك الاحصائي هذه التوابع لنحصل على توابع توزع من أجل جمل ترموديناميكية كاملة Complete .

ان حالة مجهرية microstate مالجملة (غاز من N جسيمة مثلا ، S=3) يمكن تحديدها باختيارنا 6N قيمة هي لاحداثيات الموضع والدفوع . فيكون تابع التوزع هو كثافة الاحتمال في ان تكون للجملة هذه القيم. وبالصورة الهندسية يمكننا القول ان منطقة (region) في فراغ الطور ذي 6N بعداً تمثل حالة مجهرية للجملة ، والنقطة الممثلة للجملة تمر عبر كل الحالات المجهرية المسموح بها وفق حالتها الترموديناميكية ، وان الجزء Δt من الوقت الذي تصرفه نقطة الجملة System point (أو النقطة الطورية الممثلة للجملة) في منطقة ما من فراغ الطور ، أي في احدى الحالات المجهرية ، يتناسب مع تابع التوزع الموافق للحالة الترموديناميكية ، وبقول آخر ان اختيارا لحالة ترموديناميكية معينة (ماكروسكوبية) يوافقه اختيار لتابع توزع خاص والعكس بالعكس . ويؤكد الافتراض الاساسي في الفيزياء الاحصائية، مبدأ تساوي الاحتمال، الذي ينص على ان جميع الحالات المجهرية الممكنة متساوية الفرص في الحدوث ، أن Δt تكون ثابتة لجميع الحالات المجهرية الممكنة .

استنادا الى الميكانيك الكلاسيكي وبالنسبة لجملة ذات $\emptyset = 3N$ درجة حرية يكون $\rho(q,p)\, dV_q\, dV_p$ حيث $dV_p = \prod_i dp$, $dV_q = \prod_i dq_i$ هو الاحتمال في أن تكون النقطة الطورية الممثلة للجملة ضمن عنصر الحجم الطوري $dV_q dV_p$ في الموضع $q_1, q_2, .. q_\emptyset, p_1, p_2, .. p_\emptyset$ في أية لحظة اختيارية نختارها .

وبشكل أعم يمثل تابع التوزع كثافة الاحتمال ليس من أجل جملة واحدة وانما من أجل جميع جمل الطاقم . ان طواقم مختلفة تمثل حالات ترموديناميكية مختلفة لها انشغالات (أعداد انشغال) مختلفة للحالات المجهرية لها . يقيس تابع التوزع للحالة الماكروسكوبية العدد النسبي للجمل في الطاقم التي هي في حالة مجهرية معطاة وذلك عند أية لحظة .

لكل جملة في الطاقم $\emptyset$ احداثي q_i و $\emptyset$ دفع (أو كمية حركة) p_i. فالتابع الهاملتوني $H(p,q)$ الذي يعين طاقة الجملة يكون مساويا مجموع التوابع الهاملتونية الجزيئية لكل جزيئة في الجملة . وهو يمثل الطاقة الكلية للجملة ، الحركية والكامنة ، حيث يعبر عنها بتوابع لِ $2\emptyset$ احداثي ودفع معممين . ولما كانت كل جملة في الطاقم معزولة عن كل الاخريات ،فان قياس H لكل جملة سيكون مستقلا عن الزمن مع أن مختلف قيم p و q لكل جملة ستتغير خلال الزمن وذلك عندما تتحرك الجزيئات المؤلفة للجملة حول بعضها وتتأثر (أوتتفاعل) فيما بينها . ان قيم p و q في لحظة معطاة تعين الموضع في فراغ الطور لأية نقطة تمثل الجملة وبالتالي فان موضع نقطة الجملة في هذا الفراغ الذي له $2\emptyset$ من الابعاد يحدد الوضع النسبي configuration والسرعة لكل جزء

من الجملة ، اذا الموضع والدفع لكل ذرة عند تلك اللحظة .

اذا كل حالة ماكروسكوبية " ترموديناميكية" لجملة يمكن أن نمثلها بطاقم من جمل في حالات مجهرية متنوعة أو يمكن تمثيلها كميا بعبارات توابع التوزع سواء بالاحتمال الترموديناميكي p_i لجملة مختارة من الطاقم في حالة كوانتية $i=i_1,i_2,\ldots\ldots,i_\emptyset$ أو بكثافة الاحتمال $\rho(q,p)$ للنقطة الطورية الممثلة للجملة ذات الاحداثيات $q_1,q_2,\ldots p_\emptyset$ ، وذلك اذا كانت الحالة الماكروسكوبية بحيث يمكن تطبيق الميكانيك الكلاسيكي عليها .

وهكذا فان طاقم جمل يمكن تمثيله بحشد من نقاط الجمل في فراغ الطور . تتحرك كل نقطة بسرعة تتعين استنادا الى معادلات هاملتون(10.6) :

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad i=1,2,\ldots\ldots\emptyset$$

تتناسب سرعة كل نقطة اذا مع تدرج H . أما كثافة النقاط في اية منطقة من فراغ الطور فتكون متناسبة مع قيمة تابع التوزع $\rho(p,q)$ في هذه المنطقة .

سنعالج فيما بعد أنواعا عديدة مختلفة لتوابع التوزع الموافقة لخصائص مختلفة تتعلق بالحالة الترموديناميكية للجملة المدروسة ، وأبسط هذه التوابع هي تلك التي تكون قيمتها معروفة في كل مكان من فراغ الطور ماعدا نقاط سطح الطاقة المعمم hypersurface والموافق لـ $H(q,p) = U$ حيث U ثابت ، تابع التوزع الاحتمالي الموافق يسمى بالتوزع الميكروقانوني . وعندما تكون

الكثافة ρ متناسبة مع $e^{-H(q,p)/KT}$ يسمى تابع التو زع الاحتمالي الموافق بالتوزع القانوني . وهناك توزعات أخرى اكثر تعقيدا في ارتباطها مع H سندرسها في حينها . ولكن لكي تمثل أي من هذه التوزعات حالات ماكوسكوبية ترموديناميكية حقيقية ، يجب ان نفترض علاقة تربط بين تابع التوزع لاي طاقم والخصائص الترموديناميكية للحالة الماكروسكوبية التي يفترض أن الطاقم يمثلها . ويبدو ان العلاقة المناسبة في ختام المطاف هي بين أنتروبية الحالة الماكروسكوبية وتابع التوزع للطاقم الموافق .

10.6 ـ الحالات الكوانتية وفراغ الطور Γ :

قبل التطرق الى العلاقة بين الطواقم وانتروبية الحالات الترموديناميكية (الماكروسكوبية) يجب أن نبين التعديلات التي تدخلها النظرية الكوانتية في المفاهيم التي عالجناها حتى الآن (قارن ذلك مع مايخص جسيمة كما ورد في الفقرة 5.8) .

آ ـ بدلا من معادلات هاملتون الكلاسيكية :

$$-\frac{\partial H}{\partial q} = \frac{dp}{dt}, \quad \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{dq}{dt}$$

نأخذ معادلة شرودينغر في الميكانيك الكوانتي .

$$H\psi = i\hbar\frac{\partial \psi}{\partial t}$$

حيث H المؤثر الهاملتوني و $\psi = \psi(q_1, q_2, \ldots . q_\phi)$ تابع الموجة ، $\hbar = \frac{h}{2\pi}$.

ب ـ يستعاض عن كل التكاملات الكلاسيكية التي من الشكل $\int A(q,p)\ d\Gamma$ بعلاقات مجموع $\sum_i A_i$ على جميع

الحالات الخاصة i .

جـ الفرضية الكلاسيكية بأن لكل المناطق في فراغ الطور Γ نفس الاحتمال في ان تشغلها الجملة يستعاض عنها في الاحصاءات الكوانتية بأن لكل الحالات الكوانتية التي يمكن أن تشغلها الجملة نفس الاحتمال . وأن هناك قيما محددة لطاقة الجملة يسمح بها .

د- ان تابع التوزع من أجل حالة توازن ما هو تابع لِ U وبالتالى تابع لِ $\emptyset$ عدد كوانتي $i_1, i_2, \dots i_\emptyset$ بدلا من تابعية لِ $H(q, p)$ الذي بدوره تابع لِ $\emptyset$ 2 متحول مستمر $q_1, q_2, \dots q_\emptyset, p_1, p_2, \dots p_\emptyset$ كما هو الحال في الميكانيك الكلاسيكي.

هـ - تخضع الاحداثيات الكلاسيكية المعممة q_i والدفوع المعممة p_i الى مبدأ الشك لهايزنبرغ من أجل الحالات الكوانتية وفقا للعلاقة $\Delta q_i \cdot \Delta p_i \geqslant h$ ويكافىء ذلك قولنا انه في فراغ طور ذي بعد واحد تشغل حالة كوانتية واحدة حجما $\Delta q_i \cdot \Delta p_i$ يساوي h . وهكذا يوافق عنصر حجم $dq_i \cdot dp_i$ في المتوسط $\frac{dq_i dp_i}{h}$ حالة كوانتية. وبشكل عام من أجل جملة لها $\emptyset$ درجة حرية يوافق عنصر الحجم $dV_q dV_p = dq_1 \dots dp_\emptyset$ في المتوسط $\frac{dV_q dV_p}{h^\emptyset}$ حالة كوانتية . أي عندما يكون للجملة $\emptyset$ درجة حرية فيمكننا القول :

$$\text{عدد الحالات المجهرية} = \frac{1}{h^\emptyset} \cdot (\text{حجم فراغ الطور}) \qquad (10.21)$$

حيث h ثابتة بلانك .

عندما يكون حجم فراغ الطور Γ ، الذي يحتوي على حشد نقاط الجمل الممثلة لطاقم معين ، كبيرا جدا بالمقارنة مع $h^\emptyset$

فانه يمكننا أن نستخدم التمثيل الكلاسيكي بدلالة المتحولات المستمرة $q_1,\ldots\ldots p_\varnothing$. ولكن عندما يكون الحجم الذي يحتوي هذا الحشد من النقاط ليس كبيرا بالمقارنة مع $h^\varnothing$ فان التمثيل الكلاسيكي لن يكون مرجحا في تطبيقه وسنحتاج عندها الى التمثيل الكوانتي (انظر العلاقة Z للتمثيل القانوني ومايليها) .

10.7 ـ الانتروبية وطواقم جيبس " Ensembles " :

10.7.A ـ الانتروبية والمعلومات :

ان الفرضية الأساسية التي تربط تابع التوزع بالخصائص الترموديناميكة لحالة ماكروسكوبية يمثلها الطاقم طرحت أولا من قبل بولتزمان وأعيد طرحها بشكل أعم من قبل بلانك . ان الشكل الملائم لفرضنا هنا تربط تابع التوزع p_i بالانتروبيه S وفق العلاقة (4.1.a) أي :

$$\left.\begin{aligned} S &= -K \sum_i p_i \ln p_i \\ \sum_i p_i &= 1 \end{aligned}\right\} \qquad (10.22)$$

حيث K ثابتة بولتزمان والمجموع هو على جميع الحالات الكوانتية الموجودة في الطاقم (أي من أجل p_i يختلف عن الصفر) .

العلاقة المذكورة هذه تحقق فرضيات سابقة في أن S تمثل قياسا لدرجة عدم انتظام الجملة (انظر الفقرة 4.2) أو فوضى الجملة . ان جملة بحيث تكون بالتأكيد في حالتها الكوانتية

المفردة الاكثرانخفاضا هي جملة في انتظام كامل ،وبالتالي فان انتروبيتها يجب أن تكون معدومة . وسيكون تابع التوزع p_i لجملة كهذه من أجل أخفض حالة كوانتية يساوي الواحد ويساوي الصفر فيما عدا ذلك . ولما كان $Ln(1)=0$ و $xLnx \longrightarrow 0$ عندما $x \to 0$ فان المجموع في الطرف الايمن من المعادلة (10.22) يكون مساويا الصفر في هذه الحالة وهذا يوافق نظرية نرنست . من ناحية أخرى ان جملة غير منتظمة يمكنها ان توجد بنفس الاحتمال في أي من حالاتها الكوانتية المختلفة ؛ فكلما ازداد عدد الحالات التي للجملة أن تشغلها ازداد عدم انتظامها . اذا كان $p_i = \frac{1}{N}$ من أجل N حالة مجهرية مختلفة (ولنسمها $i=1,2,...N$) واذا كان P_i يساوي الصفر من أجل مختلف الحالات الاخرى يكون :

$$S = -K \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{N} Ln \frac{1}{N} = KLn N \qquad (10.23)$$

حيث N تمثل اذا عدد الحالات الكوانتية التي يمكن للجملة أن تشغلها ونلاحظ أن الانتروبية الاحصائية هذه تزداد بتزايد N . هذه العلاقة (10.23) تماما كالعلاقة (10.22) تسمح لنا بتحديد تصوراتنا للسلوك الذي ينبغي أن تسلكه أنتروبية جملة ، اضافة الى أنها تتيح لنا الفرصة في أن تكون اكثر دقة فيما يخص عدم الانتظام . في الواقع ان الفوضى disorder أو عدم الانتظام بالمفهوم الذي استخدمناه يلمح ضمنا لافتقارنا الى معرفة الحالة الدقيقة للجملة . فالجملة غير المنتظمة هي جملة نفتقر الى معرفة كاملة بها . ان المعادلة (10. 22) تمثل نقطة البدء في تطوير شانون Shannon للنظرية المعلوماتية التي اشرنا اليها في

الفقرة 4.2 وهي ستسهم في فهم أفضل لمعنى الانتروبية كما أعطيت بالعلاقة (10.22) .

10.7.B ـ النظرية المعلوماتية :

يعطينا مقياس سوية البنزين ذو المؤشر والتدريج معلومات أفضل عن حالة خزان البنزين لسيارة عنه في حالة الضوء الأحمر الذي يضيء عندما يكاد الخزان أن يفرغ من البنزين. ولكن بكم أكثر ؟

المعلومات تصل الينا عن طريق رسائل .ولكي نُبلغ معلومة ما، كل رسالة ينبغي أن تخبرنا بشي جديد ،أي بشيء ليس متوقعا بصورة كلية . فاذا كان هناك N رسالة ممكنة يمكن استلامها . واذا كان الاحتمال في أن تكون الرسالة i هي المرسلة هو p_i فان المعلومة I التي سنحصل عليها اذا استلمت الرسالة i يجب أن تكون تابعا $I(p_i)$ والذي يتزايد بتزايد $1/p_i$.كلما قل كون الرسالة مرجحة ، كان تبلغ المعلومة كبيرا اذا أرسلت الرسالة .

يمكن أن نبين مباشرة أن التابع $I(p_i)$ يجب أن يكون كما تتطلب المعلومات تابعا جمعيا : فاذا تلقينا رسالتين وكانتا مستقلتين عن بعضهما فان المعلومات التي تصلنا ستكون مجموع المعلومتين لكل رسالة فردية . فاذا كان احتمال الرسالة i هو p_i واحتمال الرسالة j هو p_j ان كانتا مستقلتين ، فان قاعدة جداء الاحتمالات المشروطة (1,3,D) تقتضي ان الاحتمال في أن تكون الرسالتان قد ارسلتا معا هو $p_i p_j$.عندها يقتضي المطلب الجمعي للمعلومات أن $I(p_i p_j) = I(p_i) + I(p_j)$ وهذه بدورها تتطلب أن يكون

التابع I تابعا لوغاريتميا لـ p أي $I(p_i) = -c \ln p_i$ حيث c ثابتة .

هذه العلاقة الاخيرة تمثل التعريف الاساسي للنظرية المعلوماتية . ولما كان $0 \leqslant p_i \leqslant 1$ فان I تكون موجبة وتزداد بتزايد $1/p_i$ كما هو مطلوب .

هذا التعريف يرضي تصوراتنا عن كيفية سلوك المعلومات، فمثلا اذا استلمنا رسالة متوقعة بشكل كلي أو اكيد (أي احتمالها يساوي الواحد) فاننا لانتلقى بذلك أية معلومات (جديدة) ويكون I معدوما . كلما قل كون الرسالة مرجحة (أو منتظرة) (وكلما صغر p_i) عظمت كمية المعلومات المبلغة اذا حدث وأرسلت الرسالة . اذا كان حظ أن يكون الضوء الاحمر منطفئا (مبينا أن الخزان ليس فارغا تقريبا) هو 0.9 فان المعلومة المبلغة عن طريق الواقع في أن الضوء الاحمر ليس مضيئا هي كمية معلوماتية صغيرة تساوي $-c \ln 0.9 \approx 0.1\ c$. من ناحية أخرى اذا كان المقياس ذا موءشر وتدريج متساوي التقسيم بخمس اشارات ،فان المعلومة المبلغة بلحظة عين على المقياس تكون $c \ln 5 \approx 1{,}6\ c$ أي 16 مرة تقريبا من المعلومة المبلغة بضوء التحذير غير المضيء (المعلومة المرسلة عن طريق ضوء التحذير المضيء تكون بالمقابل $c \ln 10 \approx 2{,}3\ c$ اي بمقدار أكبر) .

لكي نبين كيف ترتبط هذه التعاريف بمناقشتنا حول المعلومات والجمل غير المنتظمة لنعود ثانية الى طاقم (ensemble) يوافق حالة ترموديناميكية ما، له تابع توزع p_i . اذا أردنا أن نعرف

بالضبط في أية حالة مجهرية توجد الجملة وذلك في آية لحظة ، فاننا يجب ان نخضعها لقياسات تجريبية تهدف لاخبارنا بذلك . ان نتائج التجربة ستكون نوعا من الرسالة الينا تعطينا معلومات فاذا أعطت القياسات أن الجملة هي في الحالة المجهرية i فان المعلومة التي نحصل عليها بالقياس ستكون $c\ln p_i$ ـ حيث تكون p_i هي احتمال ان تقع الجملة في الحالة i . بالطبع نحن لانستطيع أن نجري فحصا كافيا ومفصلا لكي نعين بالضبط ماهي الحالةالمجهرية التي يمكن أن تشغلها جملة معقدة التركيب ولن نرغبفيفعل ذلك حتى ولو استطعناه . ولكن يمكننا استخدام كمية المعلومات المتوقعة التي يمكن أن "نحصل" عليها اذا جعلنا الفحص كقياس لمدى نقص معرفتنا الحالي للجملة ،أي لفوضى الجملة .

انالكمية المتوقعة من المعلومات التي سنحصل عليها اذافحصنا الجملة بالتفصيل تساوي وسطي الوزن $-c\ln p_i$ على كل الحالات الكوانتية i في الطاقم . ومعامل الوزن weighting factor هو الاحتمال p_i في تلقي الرسالة بأن الجملة هي في الحالة i وهذا يساوي المجموع :

$$- c \sum_i p_i \ln p_i = \left(\frac{c}{k}\right) S$$

استنادا الى المعادلة (2 . 10).وهكذا فالانتروبية S تتناسب مع نقص في معلوماتنا المفصلة المتعلقة بالجملة عندما تكون في الحالة الترموديناميكية الموافقة لتابع التوزع p_i .كلما قلت معرفتنا بالجملة ، كان عدد الحالات المجهرية التي يمكنللجملة أن تشغلها كبيراوازدادت الانتروبية.هنا أيضا توافق المعادلة (2 .10) الىتصوراتنا بخصوص انتروبية جملة ما .

10.7.C – انتروبية حالات التوازن :

نحن لانريد في الواقع أن نستخدم الفرضية المعطاة بالعلاقة (10.23) كي نحسب انتروبية حالة ترموديناميكية عندما نعلم تابع توزعها ، انما نريد أن نستخدم العلاقة (10.22) كي " نجد تابع التوزع لحالات ترموديناميكية محددة،وعلى الاخص تلك الخاصة بحالات التوازن . ولكي نقوم بذلك نستخدم أحد أشكال المبدأ الثاني. لقد بينا في مناقشتنا السابقة للانتروبية (فقرة 4.2) أنه من أجل جملة معزولة فان الانتروبيه S تميل للزيادة حتى تأخذ عند التوازن أكبر قيمة يمكن أن تأخذها بوجود القيود المطبقة على الجملة . فاذا كان المجموع في المعادلة (10.22) يوافق الى الانتروبية، معرفة حسب المبدأ الثاني ، فانها يجب أيضا – مع خضوعها للقيود المذكورة– أن تكون أعظمية من أجل حالة التوازن . هذه المتطلبات ستخدمنا في تعيين شكل تابع للتوزع تماما كما تحدد معادلة الموجة بالاضافة الى الشروط الحدية شكل وتر مهتز .

لنبين كيف يتم ذلك نفترض في البدء أنه لاتوجد قيود على تابع التوزع p_i سوى قيد التنظيم $\sum_i p_i = 1$ ، وأن عددالحالات المجهرية في الطاقم ممثلة بالتابع p_i والذي هو عدد منته (finite)وبالتالي فان العدد الكوانتي i يمكن أن يأخذ القيم $i=1,2.....,W$ حيث W هو عدد صحيح منته) .عندها تكون مسألتنا هي في ايجاد قيمة كل من التوابع p_i بحيث يكون :

$$S = -K \sum_{i=1}^{W} p_i \ln p_i \quad (10.24)$$

أعظميا وخاضعا للشرط

$$\sum_{i=1}^{W} p_i = 1$$

وهذه مسألة سهلة الحل في حساب المتغيرات calculus of variation والتي يمكن حلها باستخدام مضاريب لاغرانج ،ولكي نبين كيف تعمل هذه المضاريب في حالتنا هذه سنقوم أولا بحل هذه المسألة بالحساب المباشر ·

ان الشرط $\sum_i p_i=1$ يعني أن هناك فقط $W-1$ من التوابع P التي يمكنها أن تتغير بصورة مستقلة حيث ان احدى قيم التوابع P ولتكن مثلا P_W تعتمد على القيم الاخرى من خلال المعادلة :

$$P_W = 1 - \sum_{i=1}^{W} p_i$$

ولكن S هو متناظر بالنسبة لكافة التوابع P ،وبالتالي يمكننا أن نكتبها على الشكل $S = S(p_1, p_2, \ldots\ldots P_W)$ حيث يمكننا أن نستعيض عن P_W بدلالة التوابع الباقية ، لكي تكون S أعظمية يجب أن نأخذ المشتقات الجزئية لـ S بالنسبة لكل قيمة مستقلة P مساويا الصفر ، وبالأخذ بعين الاعتبار حقيقة ان P_W يعتمد على كل القيم p الاخرى تصبح هذه المعادلات على الشكل:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial p_1} + \frac{\partial S}{\partial P_W}\frac{\partial P_W}{\partial p_1} &= \frac{\partial S}{\partial p_1} - \frac{\partial S}{\partial P_W} = 0 \\ \frac{\partial S}{\partial p_2} - \frac{\partial S}{\partial P_W} &= 0 \\ \cdots\cdots\cdots\cdots&\cdots\cdots\cdots \\ \frac{\partial S}{\partial P_{W-1}} - \frac{\partial S}{\partial P_W} &= 0 \end{aligned}\right\} \quad (10.25)$$

ان قيم p التي تحقق هذه المعادلات مع معادلة التنظيم $\sum_i p_i = 1$ هي تلك التي من أجلها تتحقق المعادلة (10.24). من أجل هذه القيم لـ p يجب أن يأخذ المشتق الجزئي $\frac{\partial S}{\partial p_W}$ قيمة ما ولتكن $-\alpha_o$، عندها يمكن أن تكتب المعادلات (10.25) بشكل أكثر تناظرا:

$$\frac{\partial S}{\partial p_1} + \alpha_o = 0 \ , \quad \frac{\partial S}{\partial p_2} + \alpha_o = 0, \ldots, \frac{\partial S}{\partial p_W} + \alpha_o = 0$$

ومع ذلك فهذه توافق المعادلات التي كنا سنحصل عليها فيما لو استخدمنا بدلا من الشرط أن $S(p_1, \ldots p_W)$ هو أعظمي خاضع للشرط $\sum_i p_i = 1$ من المعادلة (10.24)، أن استخدمنا الشرط البديل بأن :

$$\left.\begin{array}{l} S(p_1, \ldots p_W) + \alpha_o \sum_{i=1}^{W} p_i \ \text{يجب أن يكون أعظميا} \\ \text{وحيث تتحدد } \alpha_o \text{ من العلاقة :} \ \sum_{i=1}^{W} p_i = 1 \end{array}\right\} \quad (10.26)$$

يسمى الثابت α_o مضروب لاغرانج .

لنقم الآن بحل مجموعة المعادلات (10.26) بتعويض المعادلة (10.22) من أجل S، ونضع كل المشتقات الجزئية للمقدار $S + \alpha_o \sum_i p_i$ مساويا للصفر . مثلا من أجل المشتق بالنسبة لـ p_j يكون :

$$0 = \frac{\partial}{\partial p_j} \left[\alpha_o \sum_{i=1}^{W} p_i - K \sum_{i=1}^{W} p_i \ln p_i \right] = \alpha_o - K \ln p_j - K$$

أو :

$$p_j = \exp\left[\frac{\alpha_o}{K} - 1\right]$$

يبين هذا الحل أن كل القيم p ستكون متساوية لان لا α_o ولا K تعتمد على j . ان تعيين قيمة α_o وبالتالي قياس p_i يأتي من الشرط $\sum_i p_i = 1$:

$$p_i = \frac{1}{w}$$

وبالتالي :

$$\left.\begin{aligned} S &= - K \sum_{i=1}^{w} \frac{1}{w} \ln \frac{1}{w} \\ S &= K \ln w \end{aligned}\right\} \quad (10.27)$$

من أجل جملة مقتصرة على عدد محدود w من الحالات المجهرية ودون أية قيود أخرى ،فان حالة الانتروبية العظمى تكون بحيث أن للجملة نفس الاحتمال في أن توجد في أية حالة من الحالات w المجهرية ، وتكون القيمة العظمى للانتروبية الموافقة لهذه الحالة مساوية k مرة اللوغاريتم الطبيعي للعدد w (الذي يسمى أحيانا الوزن الاحصائي لحالة التوازن الماكروسكوبية). ونجد ثانية أنه كلما كبر عدد الحالات المجهرية الموجودة في الحالة الماكروسكوبية كانت انتروبية الحالة الماكروسكوبية كبيرة .



الفصل الحادي عشر

إحصاء جيبس

11.1 ـ مقدمة :

نلمس في الفصول السابقة مدى أهمية توابع التوزع في معرفة الخصائص الترموديناميكية للمادة ، فخلال زمن طويل بقيت تطبيقات الفيزياء الاحصائية مقتصرة على دراسة الخصائص الطاقية الناتجة عن قياسات طيفية حيث اعتبرت الجسيمات مستقلة لاتتبادل التأثير فيما بينها ، وتم تعيين قيم التوابع الترموديناميكية بدءاً من تابع التوزع لجسيمة (انظر الفصل الرابع من هذا الكتاب) .

ان استخدام مفهوم طاقم جيبس سيساعدنا كما نرى في هذا الفصل في معالجة مسائل جمل قريبة من الجمل الحقيقية ،وحيث يمكن اعتبار الخصائص الترموديناميكية المختلفة لهذه الجمل كمقادير متغيرة خلال الزمن . ويمكن ان ندرك بسهولة ان العدد الكبير لجسيمات الجملة ووجود التأثير المتبادل فيما بينها يجعل من

المستحيل عمليا حساب القيم الوسطى لهذه المقادير الترموديناميكية مما يجعلنا نلجأ الى طريقة طواقم جيبس التي نستعيض وفقا لها عن حساب القيمة الوسطى لمتحول ترموديناميكي لجملة بالنسبة للزمن (المتوسط الزمني) بحساب للقيمة الوسطى الآنية لنفس هذا المتحول الترموديناميكي ولكن بالنسبة لطاقم من الجمل المكافئة للجملة المدروسة (متوسط الطاقم) .

ان استخدام طواقم محددة - كما رأينا في الفصل السابق - يجب أن يتفق مع القيود المختلفة المفروضة على الجملة الترموديناميكية والتي يمكن تمييزها بشكل عام بثلاثة متحولات مستقلة ثابتة . ان الجمل الرئيسية التي سنقوم بدراستها وفقا للشروط الخارجية التي تخضع لها هي :

١- جملة معزولة [N,U,V]

حيث يكون الحجم V وعدد الجسيمات N والطاقة الكلية U لـ N جسيمة ثوابت في الحالة الخاصة لجملة مؤلفة من جسيمات لاتتبادل التأثير فيما بينها. فقد وجدنا في الفصل الثالث أن طاقة جسيمة مايمكن اعتبارها محددة وأنه من الممكن ضمن هذه الشروط أن نعتبر التوزيع الفردي للجسيمات في سويات الطاقة المختلفة .

٢- جملة مغلقة متساوية درجة الحرارة [N,T,V]

حيث يكون الحجم V وعدد الجسيمات N ودرجة الحرارة T ثوابت . في هذه الحالة لاتكون طاقة الجملة ثابتة . وهكذا فان هذه الجملة ، كالجملة المعرفة في الفقرة التالية ، يمكن اعتبارها من أجل جسيمات تتبادل التأثير فيما بينها ، وبالتالي لايمكن

لنا أن نعين طاقة جسيمة وأن نحدد توزيعا فرديا للجسيمات في سويات الطاقة المختلفة . يجب عندها أن نلجأ الى مفهوم طاقم جيبس الذي يسمى عندها بالطاقم القانوني المؤلف من η جملة $[N,T,V]$. هذه الجمل تكون متمايزة اذ توافق حالات ميكروسكوبية مختلفة . ويكون طاقم جيبس القانوني بحيث ان القيمة الوسطى للطاقة الداخلية لكل جملة من الطاقم تساوي القيمة الملاحظة للطاقة الداخلية .

ان طاقم جيبس المؤلف من η جملة $[N,U,V]$ والذى يسمى الطاقم القانوي المجهري يمكن اعتباره كطاقم قانوني لجميع جمله نفس الطاقة U .

٣- جملة مفتوحة متساوية درجة الحرارة $[\mu,T,V]$

حيث يكون الحجم V والكمون الكيميائي μ ودرجة الحرارة T ثوابت . أما عدد جسيمات الجملة N وكذلك طاقتها الداخلية U فهي غير ثابتة . عندها يمكن أن نعتبر طاقما نسميه الطاقم القانوني الكبير والمؤلف من η مجموعة $[\mu,T,V]$. ويكون هذا الطاقم بحيث ان القيمة الوسطى للطاقة $\bar{U}$ والقيمة الوسطى للجسيمات $\bar{N}$ مساوية القيم الملاحظة للطاقة الداخلية ولعدد الجسيمات على الترتيب .

11.2 - الطاقم القانوني المجهري $[N,U,V]$

ان شكل تابع الكثافة $D(E)$ أو كثافة الاحتمال $\rho(E)$ يعتمد على طبيعة الجملة التي ندرسها. لنعتبر جملة معزولة ، نظريا تكون طاقتها الداخلية U معينة بصورة جيدة ، ولكن في الحقيقة لايمكن لجملة أن تكون معزولة بشكل مطلق وبالتالي فان طاقتها

ستكون محددة بارتياب قدرة δU :

$$U-\delta U \leqslant E \leqslant U$$

الشيء الوحيد الذي يمكننا أن نطلبه هو أن لاتعتمد التوابع الترموديناميكية بشكل أساسي على δU من أجل تغيرات لـ δU في منطقة " معقولة ". وسنجد فيما بعد حين دراسة الترجحات أن هذا سيكون محققا . توصف عادة الجملة المعزولة وفق تابع كثافة احتمال له قيمة ثابتة في سماكة من فراغ الطور ($U-\delta U, U$) ويكون معدوما خارج هذه السماكة ، أي :

$\rho(E)=A$ من أجل $U-\delta U \leqslant E \leqslant U$

$\rho(E)=0$ فيما عدا ذلك .

حيث A ثابت .

وهذا التابع يمثل كثافة احتمال الطاقم القانوني المجهري. الآن تابع الكثافة هذا برغم بساطته يصعب استخدامه ويفضل عليه عمليا تابع كثافة احتمال الطاقم القانوني الذي يعطي نفس النتائج الفيزيائية في جميع الحالات حيث يمكن اهمال الترجحات .

11.3 ـ الطاقم القانوني [N,T,V]

الجملة المدروسة ذات حجم V ثابت وتحوي عددا من الجسيمات N (قد تكون من أنواع مختلفة : N_1 جسيمة من المركب الاول ، N_2 جسيمة من المركب الثاني ... وهكذا) . تغمر هذه الجملة في وسط (مسعر) درجة حرارته T .

سنقوم بحساب القيمة الوسطى للطاقة الداخلية $\bar{U}$ وكذلك

الاحتمال P_i في أن توجد الجملة في حالة طاقية U_i. لدينا

$\bar{U} = \Sigma_i P_i U_i$ مع $\Sigma_i P_i = 1$.

يمكن تمثيل طاقم جيبس كمجموعة موءلفة من η جملة ماكروسكوبية (N,T,V) توءلف شبكة كما في الشكل(11.1). الجدران الفاصلة بين جمل الطاقم المختلفة تسمح بانتقال الحرارة دون مرورجسيمات المادة. كل جملة لها درجة الحرارة T، والطاقم (وله نفس درجة الحرارة T) معزول عن الوسط الخارجي .

يشكل اذن طاقم جيبس جملة معزولة ذات حجم ηV عدد جسيماتها ηN وذات طاقة U_T . ولكون الطاقم معزولا فان بامكاننا أن نطبق الفرضية الاساسية في ان كل جملة منه متساوية الاحتمال وتسهم بصورة متساوية في حساب القيم الوسطى للمقادير الترموديناميكية .

$$\bar{U} = \sum_i P_i U_i = \frac{U_T}{\eta} \qquad (11.1)$$

أما قيم الطاقة الممكنة لكل من هذه الجمل فهي $U_o, U_1, U_2, \ldots\ldots U_i, \ldots$ ، وليكن :

η_o عدد الجمل ذات الطاقة U_o

η_1 عدد الجمل ذات الطاقة U_1

....

η_i عدد الجمل ذات الطاقة U_i

....

وتكون هذه الأعداد بحيث انه من أجل هذا التوزع[$\eta_o \ldots\ldots \eta_i \ldots$] يكون احتمال أن توجد الجملة في حالة ذات طاقة U_i هو:

$$P_i = \frac{\eta_i}{\eta} \qquad (11.2)$$

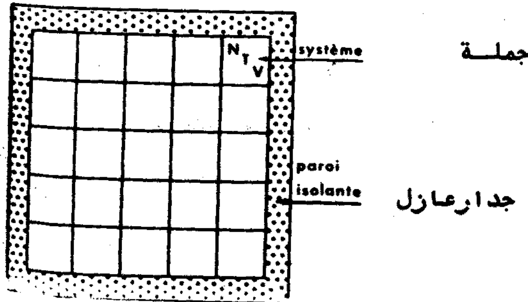
عدد الطرق المختلفة لاجراء هذا التوزع هو :

$$\omega_T = \frac{\eta\,!}{\prod_i \eta_i!} \qquad (11.3)$$

وهناك عدد كبير من التوزعات الممكنة الآن جميعها يجب ان تحقق العلاقات :

$$\left.\begin{array}{l} \sum_i \eta_i = \eta \quad (\text{أو} \quad \sum_i P_i = 1 \,) \\ U_T = \sum_i \eta_i U_i \end{array}\right\} \qquad (11.4)$$

ويمكن أن نبين ببرهان مماثل لذلك الذي اجريناه من أجل جسيمات مستقلة عن بعضها أنه عندما $\eta \longrightarrow \infty$ فان مختلف التوزعات ω_T تكون مهملة أمام ω_{Tmax} الموافق للتوزع الاكثر احتمالا وبالتالي يمكننا ألا نأخذ بعين الاعتبار سوى هذا التوزع .



طاقم جيبس القانوني

شكل(11.1)

11.3.A ـ قانون التوزع للطاقم القانوني [N,T,V,]

تنطبق المحاكمات والمناقشة هنا على تلك التي أجريناها من أجل جملة [N,U,V].ذلك ان طاقم جيبس ، مجموعة من η جملة،

هو بذاته جملة معزولة وبالتالي تلعب هذه الجمل ذات العدد n هنا نفس دور عدد الجسيمات N في الاحصاءات الاولية، والطاقة U_i لجملة من الطاقم تلعب دور ε_i لجسيمة.

جملة [N,U,V]

القيود:

(1) $N = \sum_i N_i = c^t \longrightarrow \sum_i dN_i = 0$

(2) $U = \sum_i N_i \varepsilon_i = c^t \longrightarrow \sum_i \varepsilon_i dN_i = 0$

شرط النهاية العظمى:

W_{max} أو $Ln\, W_{max} \longrightarrow$

$d Ln W = \sum_i \left(\frac{\partial Ln W}{\partial N_i}\right) dN_i = 0$

بفرض α و β مضاريب لاغرانج

$$\sum_i \left(\frac{\partial Ln W}{\partial n_i} + \alpha + \beta \varepsilon_i\right) dN_i = 0$$

$$\frac{\partial Ln W}{\partial n_i} + \alpha + \beta \varepsilon_i = 0$$

طاقم [N,T,V]

(1) $n = \sum_i n_i = c^t \longrightarrow \sum_i d\, n_i = 0$

(2) $U_T = \sum_i n_i U_i = c \longrightarrow \sum_i U_i d\, n_i = 0$

W_{Tmax} أو $Ln\, W_{Tmax} \longrightarrow$

$d Ln W_T = \sum_i \left(\frac{\partial Ln W_T}{\partial n_i}\right) d\, n_i = 0$

بفرض α و β مضاريب لاغرانج

$$\sum_i \left(\frac{\partial Ln W_T}{\partial n_i} + \alpha + \beta U_i\right) d\, n_i = 0$$

$$\frac{\partial Ln W_T}{\partial n_i} + \alpha + \beta U_i = 0 \qquad (11.5)$$

واستنادا للعلاقة (11.3) تأخذ العلاقة :

$$\frac{\partial \ln \omega_T}{\partial n_i} + \alpha + \beta U_i = 0 \qquad (11.5)$$

الشكل :

$$\ln n_i + \alpha + \beta U_i = 0$$

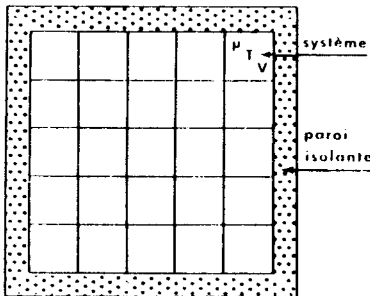
$$n_i = e^{-\alpha} e^{-\beta U_i}$$

ويكون كذلك :

$$n = \sum n_i = e^{-\alpha} \sum_i e^{-\beta U_i}$$

ويكون احتمال أن توجد الجملة في حالة ذات طاقة U_i هو:

$$P_i = \frac{n_i}{n} = \frac{e^{-\beta U_i}}{\sum_i e^{-\beta U_i}}$$



جملـــــة

جدار عازل

طاقم جيبس القانوني الكبير

شكل(11.2)

ويمثل المقدار $\sum_i e^{-\beta U_i}$ حيث يؤخذ المجموع على كل الحالات المختلفة للطاقة مايسمى بتابع التحاص القانوني (أو تابع مجموع الحالات القانوني) للجملة ونرمز له بالرمز :

$$\mathcal{Z}(N,T,V) = \sum_{\text{حالات}} e^{-\beta U_i} \qquad (11.6)$$

فاذا قمنا بتجميع كل الحالات التي لها نفس الطاقة U_i في هذا التابع (11.6) ، أي ω_i حالة لها نفس الطاقة U_i ، يأخذ تابع التحاص الشكل :

$$\mathcal{Z}(N,T,V) = \sum_{\text{قيم الطاقة}} \omega_i \; e^{-\beta U_i} \qquad (11.7)$$

ويأخذ التابع P_i بدلالة $\mathcal{Z}$ الشكل .

$$P_i = \frac{e^{-\beta U_i}}{\mathcal{Z}} \qquad (11.8)$$

ويكون احتمال أن توجد الجملة في سوية الطاقة U_i هو :

$$\omega_i \, P_i = \omega_i \, \frac{e^{-\beta U_i}}{\mathcal{Z}} \qquad (11.9)$$

وتكون النسبة بين احتمال أن توجد الجملة في سوية الطاقة U_i واحتمال أن توجد الجملة في سوية الطاقة U_j هي :

$$\frac{\omega_i P_i}{\omega_j P_j} = \frac{\omega_i}{\omega_j} \; e^{-\beta \Delta U}$$

حيث $\Delta U = U_i - U_j$.

ويمكننا ايجاد هذا القانون من علاقة ماكسويل - برلتزمان التي تعطي النسبة بين انشغال حالتي طاقة ε_i و ε_j ذات انطباق g_i و g_j على الترتيب :

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{g_i}{g_j} e^{-\beta \Delta \varepsilon}$$

حيث : $\Delta\varepsilon = \varepsilon_i - \varepsilon_j$.

بمعرفتنا تابع التوزع P_i من العلاقة (11.8) ، يمكننا حساب الطاقة الوسطية $\bar{U}$ بالتعويض في العلاقة (11.1) فنجد :

$$\bar{U} = \frac{1}{Z} \sum_i U_i e^{-\beta U_i} \qquad (11.10)$$

11.3.B ـ تعيين قيمة الوسيط β في الطاقم القانوني [N,T,V]

وجدنا (فقرة 4.3.A) أن علاقة الانتروبية الاحصائية تعطى بالعلاقة : $S = -K\,\overline{\text{Ln}\,P_i}$ أو $S=-K \sum_i P_i\,\text{Ln}\,P_i$ حيث يمتد المجموع على السلسلة غير المنتهية (Illimitée) من حالات الجملة . تصبح هذه العلاقة بتعويض المقدار $\text{Ln}\,P_i$ بقيمته من العلاقة (11.8) على الشكل :

$$S = K\,(\,\text{Ln}Z + \beta\,\bar{U}\,) \qquad (11.11)$$

وبمطابقة هذه العلاقة مع علاقة الانتروبية في الترموديناميك الكلاسيكي :

$$S = \frac{U - F}{T} \qquad (11.12)$$

التي نحصل عليها من علاقة الطاقة الحرة لهيلمهولتز $F = U - TS$

نجد أن :

$$\beta = \frac{1}{KT} \qquad (11.13)$$

أى أن للوسيط β نفس القيمة في قانون توزع الطاقم القانوني

وقانون توزع الجملة [N,U,V] أي الطاقم القانوني المجهري .

11.3.C - العلاقات الترموديناميكية لجملة جسيمات مرتبطة في الطاقم القانوني [N,T,V] :

بتعويض β من العلاقة (11.13) في عبارة تابع التحاص للطاقم القانوي (11.6) نجد:

$$Z = \sum_{\text{حالات}} e^{-(U_i/KT)} \qquad (11.14)$$

يمكن بالتالي تعيين مختلف المقادير الترموديناميكية بدلالة تابع التحاص هذا كمايلي :

الطاقة الحرة F :

$$F = -KT \ Ln \ Z \qquad (11.15)$$

الطاقة الداخلية U :

نكتب العلاقة (11.10) على الشكل :

$$\bar{U} = \frac{1}{Z} \sum_i U_i \ e^{-(U_i/KT)} \qquad (11.16)$$

$$U = KT^2 \left(\frac{\partial \ Ln Z}{\partial T}\right)_{N,V} \qquad (11.17)$$

الانتروبية S :

استنادا للعلاقة (11.11) نجد بتعويض β بقيمها أن :

$$S = K \left(Ln \ Z + \frac{U}{KT} \right)$$

ويكون بالاستفادة من العلاقة (11.17) .

$$S = K \left[\ln Z + T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{N,V} \right] \qquad (11.18)$$

الضغط P :

لدينا ضغط الجملة $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,T}$. بالاخذ بعين الاعتبار العلاقة (11.15) نجد أن :

$$P = KT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{N,T} \qquad (11.19)$$

11.4 ـ تأثير التركيب الكيميائي :

في مناقشاتنا السابقة والمتعلقة بطاقة جملة افترضنا حتى الآن أن الطرق الوحيدة التي يمكن وفقا لها أن تتغير الطاقة الكلية لجملة تقوم على جعلها تكتسب أو تخسر طاقة حرارية أو بعملية يدخل فيها العمل (علاقة 4.13). امكانية ثالثة يمكن بها أن نغير طاقة الجملة هي في أن نجعلها تتبادل المادة مع الوسط الخارجي وهي حالة الجملة المفتوحة بالتعريف والتي تتبادل حرارة وعملا ومادة مع الوسط الخارجي . ان تغير الطاقة الكلية لجملة مفتوحة لن يكون بالتالي محددا فقط بالكميات dQ و $d\tau$ ولكن ايضا بعدد مولات مختلف مركبات الجملة والتي تتلقاها الجملة أو تخسرها . وكما وجدنا في علم الترموديناميك أن تغير الطاقة الحرارية يعبر عنه بالجداء $dQ = TdS$ وتغير العمل بالجداء $d\tau = -PdV$ فهنا كذلك يمكننا أن نعبر عن تغير الطاقة كجداء لكمية من المادة dn_i بعامل كمون يسمى " الكمون الكيميائي " لجسيمة من المركب

(i) ويرمز له بالرمز μ_i ،وبحيث ان ، بالمشابهة مع العلاقتين السابقتين لتغير كمية الحرارة ولتغير العمل، تغير الطاقة الكيميائية " الناتجة عن انتقال dn_i مولا من مركب (i) من قسم حيث الكمون فيه لجسيمة هو μ_i^o الى قسم آخر من الجملة حيث الكمون فيه لجسيمة هو μ_i يساوي :

$$dU_{ch} = (\mu_i - \mu_i^o)\, dn_i \qquad (11.20)$$

فاذا كان انتقال المادة هذه مترافقا بصورة عكوسة مع تأثير قوة خارجية (كهربائية أوميكانيكية) فان هذه العملية الكيميائية يمكن ان تقدم عملا نافعا . وعلى العكس اذا تمت بصورة تلقائية دون توليد أي عمل فان هذه " الطاقة الكيميائية " تتحول الى حرارة . يقودنا ذلك مباشرة الى تعميم العلاقة (4.13) بحيث تشمل تغيرات التركيب الكيميائي باضافة حد مناسب $\mu_i dn_i$ فتأخذ الشكل:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i\, dn_i$$

حيث يشمل المجموع كل تبادلات المادة مع الوسط الخارجي للجملة استنادا لهذه العلاقة يعرف الكمون الكيميائي بالصيغة التي أعطاها أولا جيبس بأنه تغير الطاقة الداخلية لمول واحد من المادة عندما نضيف للجملة ، عند أنتروبية ثابتة وحجم ثابت ، كمية متناهية في الصغر dn_i من المركب i .

وسنقبل أيضا أنه يمكن أن نطبق نفس المعادلة هذه عندما تنتج تغيرات التركيب الكيميائي عن تفاعل كيميائي في داخل الجملة بدلا من تبادل المادة مع الوسط الخارجي لها .

لنفرض أننا أخذنا جملة عند درجة حرارة T وضغط P بحيث يكون للكمونات الكيميائية لمركباتها قيما μ_i ،ولنتصور أنها مجزأة الى عدد كبير من الاقسام الصغيرة . فاذا احتوى عنصر حجم dV لقسم ... $dn_1, dn_2, \ldots, dn_i, \ldots$ من المولات لكل من مركباتها فانه يمكن ان نقرنه أيضا بانتروبية dS فيساهم بطاقة dU الى الطاقة الكلية. فالجملة الكلية سيكون لها حجما V نحصل عليه بأخذ مجموع الحجوم dV لكل العناصر المركبة لها ، وبالتالي نحصل على تركيبها الكيميائي باضافة كل المقادير dn_i . كذلك يمكن أن نكتب $S = \Sigma\, dS$ و $U = \Sigma\, dU$ ينتج عن ذلك مباشرة لكون T و P وكل الكمونات μ_i ثوابت من أجل كل العناصر أن طاقة الجملة تساوي :

$$U = TS - PV + \sum_i n_i \mu_i$$

أو

$$U - TS + PV = \sum_i n_i \mu_i$$

ولكن بالتعريف يمثل الطرف الايسر من هذه المعادلة الانتالبية الحرة G ويكون :

$$G = \sum_i n_i \mu_i \qquad (11.21)$$

وبالتالي يمكن أن نعرف الكمون الكيميائي لجسيمة بالشكل :

$$\mu = \frac{\partial G}{\partial N} \qquad (11.22)$$

حيث N تمثل عدد جسيمات الجملة ، G أنتالبيتها الحرة .
كما يمكن التعبير عن الكمون الكيميائي لجسيمة بدلالة التوابع الترموديناميكية المختلفة بدءاً من العلاقات التالية :

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \qquad (11.23)$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

فنجد بشكل عام أن الكمون الكيميائي لجسيمة يعطى بالعلاقات التالية :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} \qquad (11.24)$$

11.5 ـ الطاقم القانوني الكبير $[\mu,T,V]$:

الجملة المدروسة ذات حجم V وكمون كيميائي μ تغمر هذه الجملة في وسط (مسعر) درجة حرارته T ،هذه الحالة تمثل بشكل عام حالة جملة من الجسيمات المتفاعلة أو متبادلة التأثير فيما بينها وقادرة على أن تتبادل المادة بالاضافةالى الطاقةمع الوسط الخارجي أي N و U متغيرة وليست ثابتة .

سنقوم بحساب القيمة الوسطى للطاقة $\bar{U}$ والقيمة الوسطى لعدد الجسيمات $\bar{N}$ ،ونبين الاحتمال $P_i(N)$ بالنسبة للجملة في أن توجد في حالة ذات عدد انشغال N (رغم ان عدد الجسيمات يتغير فاننا لن نضع دليلا للرمز بغية تبسيط الكتابة) وذات طاقة $U_i(N)$.

$$\bar{N} = \sum_i \sum_N P_i(N)\, N \qquad (11.25)$$

$$\bar{U} = \sum_i \sum_N P_i(N) U_i(N) \qquad (11.26)$$

ويكون طاقم جيبس عبارة عن مجموعة مؤلفة من η جملة ماكروسكوبية $[\mu, T, V]$ متمايزة . الطاقة الكلية لطاقم جيبس ثابتة وكذلك الأمر بالنسبة للعدد الكلي لجسيمات الطاقم. فطاقم جيبس هو جملة معزولة (الشكل 11.2) ، أما طاقة وعدد جسيمات جمل الطاقم فهي متغيرة . وبالتالي تستطيع هذه الجمل أن تتبادل الطاقة والجسيمات فيما بينها .

اذن هنا الحالات الطاقية المختلفة للجملة تكون تابعا لعدد جسيمات الجملة ، فعندما يتغير عدد الجسيمات في جملة فان ذلك يوءدي الى تغير الحالة i لها وحيث يوجد مجموعة كاملة من الحالات i من أجل كل قيمة لـ N . ليكن :

$\eta_0(N)$ عدد الجمل التي تحوي N جسيمة والموجودة في الحالة الطاقية $U_0(N)$

$\eta_1(N)$ عدد الجمل التى تحوي N جسيمة والموجودة في الحالة الطاقية $U_1(N)$

....

$\eta_i(N)$ عدد الجمل التي تحوي N جسيمة والموجودة في الحالة الطاقية $U_i(N)$

....

لكون N متغيرا فان عدد الطرق المختلفة التي يمكننا بها أن نجري توزيعا معينا يكون مساويا :

$$\omega_T = \frac{\eta!}{\prod_i \prod_N \eta_i(N)!} \qquad (11.27)$$

ولكن التوزيعات المقبولة هي فقط تلك التي يجب أن تحقق شروط القيد التالية :

$$\sum_i \sum_N \eta_i(N) = \eta$$

$$U_T = \sum_i \sum_N \eta_i(N)\, U_i(N)$$

$$N_T = \sum_i \sum_N \eta_i(N) N$$

ان وجود شرط اضافي هنا بالنسبة للشروط التي وجدناها في التوزع القانوني يترجم بادخال مضروب لاغرانج اضافي(δ)وبمعالجة مماثلة لتلك التي أجريناها في ذلك التوزع نصل الىالعلاقة التالية :

$$\ln \eta_i(N) + \alpha + \beta U_i(N) + N\delta = 0$$

$$\eta_i(N) = e^{-\alpha - \beta U_i(N) - N\delta}$$

$$\eta = \sum_i \sum_N \eta_i(N) = e^{-\alpha} \sum_i \sum_N e^{(-\beta U_i(N) - N\delta)}$$

ان احتمال أن توجد الجملة في حالة ذات عدد انشغال N وطاقة $U_i(N)$ يساوي:

$$P_i(N) = \frac{\eta_i(N)}{\eta}$$

$$P_i(N) = \frac{e^{(-\beta U_i(N) - N\delta)}}{\sum_i \sum_N e^{(-\beta U_i(N) - N\delta)}}$$

نعرف تابع التحاص القانوني الكبير لجملة [μ,T,V] ونرمز له بالرمز ζ (حرف زيتاالاغريقي) بالعلاقة :

$$\zeta(\mu,T,V) = \sum_i \sum_N e^{(-\beta U_i(N) - N\delta)} \qquad (11.28)$$

فيكون :

$$P_i(N) = \frac{1}{\zeta} e^{-\beta U_i(N) - N\delta} \qquad (11.29)$$

$$\bar{U} = \sum_i \sum_N P_i(N) U_i(N) = \frac{1}{\zeta} \sum_i \sum_N U_i(N)\, e^{-\beta U_i(N) - N\delta} \qquad (11.30)$$

$$\bar{N} = \sum_i \sum_N P_i(N)\, N = \frac{1}{\zeta} \sum_i \sum_N N\, e^{-\beta U_i(N) - N\delta} \qquad (11.31)$$

ملاحظات :

========

١- اذا قمنا في علاقة تابع التحاص القانوني الكبير(11.28) بتجميع كل الحالات التي لها نفس عدد الانشغال N ونفس الطاقة $U_i(N)$ $\omega_i(N)$) حالة لها نفس الطاقة $U_i(N)$ ونفس عدد الانشغال N) يكون لدينا :

$$\zeta(\mu,T,V) = \sum_i \sum_N \omega_i(N)\, e^{-\beta U_i(N) - N\delta} \qquad (11.32)$$

٢- يمكن ان نقترح أيضا قوانين توزع لطواقم أخرى تسمى قانونية كبيرة ، مثال ذلك الطاقم $[T,P,N]$ عند درجة حرارة وعدد جسيمات وضغط ثابتة . عندها سنضطر لتعريف تابع التحاص القانوني الكبير التالي :

$$Y(T,P,N) = \sum_i \sum_V e^{-\beta U_i(V) - \gamma V} \qquad (11.33)$$

ويكون احتمال أن توجد الجملة في حالة ذات حجم V وطاقة $U_i(V)$ مساويا :

$$P_i(V) = \frac{1}{Y} \sum_i \sum_V U_i(V)\, e^{-\beta U_i(V) - V\gamma} \qquad (11.34)$$

$$\bar{U} = \sum_i \sum_V P_i(V) U_i(V) = \frac{1}{Y} \sum_i \sum_V U_i(V)\, e^{-\beta U_i(V) - V\gamma} \qquad (11.35)$$

$$\bar{V} = \sum_i \sum_V P_i(V)V = \frac{1}{Y} \sum_i \sum_V V e^{-\beta U_i(V) - V\gamma} \qquad (11.36)$$

11.5.A ـ تعيين قيم الوسطاء β و δ في الطاقم القانوني الكبير $[\mu, T, V]$

تأخذ عبارة الانتروبية الاحصائية في الطاقم القانوني الكبير الشكل :

$$S = -K \sum_i \sum_N P_i(N) \, Ln \, P_i(N) \qquad (11.37)$$

وبتعويض قيمة المقدار $LnP_i(N)$ بدلالة تابع التحاص ζ من العلاقة (11.29) ، أي :

$$Ln \, P_i(N) = -Ln\zeta - \beta U_i(N) - N\delta$$

نجد أن :

$$S = K[\sum_i \sum_N P_i(N) Ln\zeta + \beta \sum_i \sum_N P_i(N) U_i(N) + \delta \sum_i \sum_N P_i(N) \, N \,]$$

أي :

$$S = K \, (\, Ln\zeta + \beta \, \bar{U} + \delta \bar{N}) \qquad (11.38)$$

وبمقارنة هذه العلاقة مع عبارة الانتروبية في الترموديناميك الكلاسيكي :

$$S = \frac{1}{T} \, (PV + U - \mu N)$$

نجد أن:

$$\beta = \frac{1}{KT} \qquad (11.39)$$

$$\delta = -\frac{\mu}{KT} \qquad (11.40)$$

ونجد أن :

$$PV = KT \, Ln \zeta \qquad (11.41)$$

ملاحظـــات :

١- يمكن بنفس الطريقة أن نوجد من أجل الطاقم القانوني الكبيـــر [T,P,N] العلاقة :

$$S = K \, (Ln \, Y + \beta \bar{U} + \gamma \bar{V})$$

وأن نجد بدءًا منها أن :

$$\left.\begin{aligned} \beta &= \frac{1}{KT} \\ \gamma &= \frac{P}{KT} \\ G &= N\mu = - KTLnY \end{aligned}\right\} \qquad (11.42)$$

٢- نستـــنتج مما سبق أن للوسيط β نفس القيمة في مختلف قوانيـــن التوزع الثلاثة الطاقم القانوني والطاقم القانوني الكبيـــــر وقانون تورع جملة [N,U,V] المدروسه في الفصول السابقة والتـي تمثل الطاقم القانوي المجهري كما ذكرنا في بداية هذا الفصل .

11.5.B ـ العلاقات الترموديناميكية لجملة جسيمات مرتبطة في الطاقم القانوني الكبير [μ,T,V] :

بتعويض قيم الوسائط β و δ بقيمها من العلاقـــات (11.39)و(11.40) في علاقة تابع التحاص الكبير(11.28)نجد :

$$\zeta = \sum_i \sum_N e^{\frac{\mu N - U_i(N)}{KT}} \qquad (11.43)$$

أو بفرض

$$\lambda = e^{\mu/KT} \qquad (11.44)$$

$$\zeta = \sum_i \sum_N \lambda^N e^{-\frac{U_i(N)}{KT}} \qquad (11.45)$$

وبالتالي يمكننا أن نعين مختلف المقادير الترموديناميكية بدلالة λ و ζ كمايلي :

عدد الجسيمات N :

تكتب العلاقة (11.31) عندها على الشكل :

$$\bar{N} = \frac{1}{\zeta} \sum_i \sum_N N e^{\frac{\mu N - U_i(N)}{KT}} \qquad (11.46)$$

$$N = KT\left(\frac{\partial \operatorname{Ln} \zeta}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \lambda \left(\frac{\partial \operatorname{Ln} \zeta}{\partial \lambda}\right)_{T,V} \qquad (11.47)$$

الطاقة الداخلية U :

تصبح العلاقة (11.30) على الشكل :

$$\bar{U} = \frac{1}{\zeta} \sum_i \sum_N U_i(N) e^{\frac{\mu N - U_i(N)}{KT}}$$

ولكن لدينا :

$$\left(\frac{\partial \zeta}{\partial T}\right)_{\mu,V} = -\frac{1}{KT^2} \sum_i \sum_N (\mu N - U_i(N)) e^{\frac{\mu N - U_i(N)}{KT}}$$

ومنه نجد :

$$\sum_i \sum_N U_i(N) e^{\frac{\mu N - U_i(N)}{KT}} = KT^2 \left(\frac{\partial \zeta}{\partial T}\right)_{\mu,V} + \mu \sum_i \sum_N N e^{\frac{\mu N - U_i(N)}{KT}}$$

$$U = KT^2 \left(\frac{\partial \, Ln \zeta}{\partial T}\right)_{\mu,V} + N\mu \qquad (11.48)$$

الانتروبية S :

استنادا للعلاقة (11.38) لدينا :

$$S = K \, Ln\zeta + \frac{U}{T} - \frac{NU}{T}$$

وبالاستفادة من علاقة الطاقة (11.48) نحصل على علاقة الانتروبية ٠

$$S = K \, Ln\zeta + KT \left(\frac{\partial Ln\zeta}{\partial T}\right)_{\mu,V} \qquad (11.49)$$

الطاقة الحرة F :

$$F = U - TS$$

$$F = N\mu - KT \, Ln\zeta \qquad (11.50)$$

الانتالبية الحرة G :

استنادا للعلاقة (11.46) يكون لدينا :

$$G = N\mu = KT\mu \left(\frac{\partial \, Ln\zeta}{\partial \mu}\right)_{T,V} \qquad (11.51)$$

ويمكن من هذه العلاقة الحصول من جديد على معادلة الحالة للطاقم القانوني الكبير (11.41)٠

الضغط P :

بالاستفادة من العلاقتين (11.41) و (11.50) نحصل على قيمة الضغط فيكون لدينا :

$$P = KT \frac{\partial Ln\zeta}{V} = KT \left(\frac{\partial Ln\zeta}{\partial V}\right)_{\mu,V} \qquad (11.52)$$

وقد بينا في الجدول (11.I) قيم مختلف المقادير الترموديناميكية لجملة جسيمات في الطاقم القانوني [N,T,V] والطاقم القانوني الكبير [μ,T,V] وذلك للمقارنة .

11.6 – حالة خاصة لجملة جسيمات غير مرتبطة :

11.6.A – عبارة تابع التحاص القانوني Z بدلالة التابع z لجسيمة لاتتبادل التأثير مع غيرها (غيرمرتبطة) :

يتألف طاقم جيبس الذي يمثل الجملة المدروسة من n جملة [N,T,V] . لنأخذ واحدة من هذه الجمل ذات طاقة U_j ومؤلفة من N جسيمة موزعة على سويات طاقية مختلفة i كما يلي :

N_o جسيمة في سوية الطاقة ε_o ذات انطباق g_o

N_1 جسيمة في سوية الطاقة ε_1 ذات انطباق g_1

....

N_i جسيمة في سوية الطاقة ε_i ذات انطباق g_i

....

هذا التوزيع خاضع لشرطي القيد :

الطاقم	$\frac{U}{K}$	$\frac{P}{K}$	$\frac{S}{K}$	$\frac{F}{K}$	$\frac{G}{K}$
$[N,T,V]$	$T^2\left(\frac{\partial Ln Z}{\partial V}\right)_{N,V}$	$T\left(\frac{\partial Ln Z}{\partial V}\right)_{N,T}$	$Ln Z + T\left(\frac{\partial Ln Z}{\partial V}\right)_{N,V}$	$-T Ln Z$	$-T\left[Ln Z - V\left(\frac{\partial Ln Z}{\partial V}\right)_{N,T}\right]$
$[\mu,T,V]$	$T^2\left(\frac{\partial Ln \zeta}{\partial T}\right)_{\mu,V} + \frac{N\mu}{K}$	$T\left(\frac{\partial Ln \zeta}{\partial V}\right)_{\mu,T}$	$Ln + T\left(\frac{\partial Ln \zeta}{\partial T}\right)_{\mu,V}$	$-T Ln \zeta + \frac{N\mu}{K}$	$T\mu\left(\frac{\partial Ln \zeta}{\partial \mu}\right)_{T,V}$

الجدول (11.1)

$$N = \sum_i N_i \qquad = \text{ثابت}$$

$$U_j = \sum_i N_i \varepsilon_i$$

ان عدد الطرق الممكنة لاجراء هذا التوزيع $[N_o, N_1, \ldots, N_i, .]$ للجسيمات N والتي يفترض أنها غير متمايزة يساوي حسب (3.16) الى $\omega_j = \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$.لهذه الحالات ω_j نفس الطاقة U_j .

لكي نعبر عن تابع التحاص القانوني للطاقم نجري المجموع على جميع القيم الممكنة للطاقة من أجل جمل الطاقم بتجميع كل الجمل التي لها نفس الطاقة U_j (11.7)٠ ان قيم الطاقة المختلفة الممكنة للجمل : $U_o, U_1, \ldots U_i, \ldots$ توافق توزيعات مختلفة :

$$U_o = \sum_i N_i' \varepsilon_i \text{ مع } [N_o', N_1', \ldots, N_i', \ldots]$$

$$U_1 = \sum_i N_i'' \varepsilon_i \text{ مع } [N_o'', N_1'', \ldots, N_i'', \ldots]$$

....

والخاضة جميعها لشرط القيد الوحيد :

$$\sum_i N_i' = \sum_i N_i'' = \ldots = N \text{ ثابت}$$

بالمثل أن نأخذ المجموع على كل القيم الممكنة للطاقة من أجل الجمل يكافىء أن نأخذ المجموع على كل القيم الممكنة لاعداد انشغال سويات الطاقة المنسجمة مع القيد الوحيد بأن $\sum_i N_i = N = c^t$

$$\mathcal{Z} = \sum_{N_i} \prod_i \left[\frac{g_i^{N_i}}{N_i!} e^{-\frac{N_i \varepsilon_i}{KT}} \right]$$

$$= \sum_{N_i} \prod_i \frac{\left[g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{KT}} \right]^{N_i}}{N_i!}$$

بالاخذ بعين الاعتبار قانون ثنائي الحد المعمم من أجل N معطاة

($\sum_i N_i = N$ =ثا) اي القانون :

$$\sum_{N_i} \prod_i \frac{x_i^{N_i}}{N_i!} = \frac{(\sum_i x_i)^N}{N!} \tag{11.53}$$

ينتج أن :

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{N!} \left[\sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{KT}} \right]^N$$

وذلك من أجل جسيمات غير متمايزة

ويكون لدينا بالتالي :

$$\mathcal{Z} = \frac{z^N}{N!} \tag{11.54}$$

أما من أجل جسيمات متمايزة ، واستنادا الى العلاقات(3.15)

و(3.16)تصبح هذه العلاقة على الشكل :

$$\mathcal{Z} = z^N \tag{11.55}$$

ملاحظة :

كان من الممكن الحصول على العلاقة السابقة بمقارنة عبارتي

الطاقة الحرة من أجل الجملتين [N,U,V] و [N,T,V] :

آ ـ جسيمات غيرمتمايزة : العلاقة (4.29) يمكن كتابتهاثانية على الشكل :

$$F_{ind} = - KT \, Ln \frac{z^N}{N!} \qquad (11.56)$$

وبمقارنة هذه العلاقةمع العلاقة (11.15) نجدأن $\mathcal{Z} = \frac{z^N}{N!}$

ب ـ جسيمات متمايزة : العلاقة (4.30) يمكن كتابتها على الشكل :

$$F_{dis} = - KT \, Ln \, z^N \qquad (11.57)$$

وبمقارنة هذه العلاقة مع العلاقة (11.15) نجد أن $\mathcal{Z} = z^N$

11.6.B ـ عبارة تابع التحاص القانوني الكبير ζ بدلالة التابع z لجسيمة لاتتبادل التأثير مع غيرها (غيرمرتبطة) :

تأخذ عبارة تابع التحاص القانوني الكبير ζ والمعطاة بالمعادلة (11.43) بتجميع كل الحالات التي لها نفس الطاقة $U_j(N)$ ولها نفس العدد N من الجسيمات وذلك باتباع نفس الطريقة المذكورة في الفقرة السابقة الشكل .

$$\zeta = \sum_i \sum_N \omega_j(N) \, e^{\frac{\mu N - U_j(N)}{KT}}$$

أما عدد الحالات $\omega_j(N)$ التي لها نفس الطاقة $U_j(N)$ ونفس العدد من الجسيمات N بفرض أنها غير متمايزة فيساوي :

$$\omega_j(N) = \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$

حيث $\sum_i N_i = N$ و $\sum_i N_i \varepsilon_i = U_j(N)$

ان أخذ المجموع على جميع القيم الممكنة لعدد الجسيمات وجميع القيم الممكنة للطاقة للجمل الموءلفة للطاقم يوءدي الى أخذ المجموع على جميع القيم الممكنة لـ N_i أي :

$$\zeta = \sum_{N_i} \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} e^{\frac{\mu N_i - N_i \varepsilon_i}{KT}}$$

$$\zeta = \sum_{N_i} \prod_i \frac{1}{N_i!} \left[g_i e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{KT}} \right]^{N_i}$$

وبالاخذ بعين الاعتبار قانون ثنائي الحد المعمم من أجل N متحول أي :

$$\sum_{N_i} \prod_i \frac{x_i^{N_i}}{N_i\,!} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{(\Sigma\, x_i)^N}{N!} \qquad (11.58)$$

ينتج أن :

$$\zeta = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left[\sum_i g_i e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{KT}} \right]^N \qquad (11.59)$$

وبالتالي يكون لدينا من أجل جسيمات غير متمايزة وبفرض أن

$$\lambda = e^{\mu/KT} \qquad (11.60)$$

$$\zeta = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\left[z\, e^{\frac{\mu}{KT}}\right]^N}{N!} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} \lambda^N \qquad (11.61)$$

$$\zeta = e^{z\lambda} \qquad (11.62)$$

وبالنسبة لجسيمات غير متمايزة ،استنادا الى العلاقتين (3.15)و(3.16) تصبح هذه العلاقة على الشكل :

$$\zeta = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \lambda^N \qquad (11.63)$$

وبأخذ بعين الاعتبار العلاقتين : $Z = \frac{z^N}{N!}$ و $Z = z^N$ فان العلاقتين السابقتين تقودنا الى القانون الذي يصلح من أجل الجسيمات المتمايزة وغير المتمايزة التالي :

$$\zeta = \sum_{N=0}^{\infty} Z \lambda^N \qquad (11.64)$$

11.7 ـ الاحصاءات الكوانتية :

وجدنا ان تقريب احصاء ماكسويل ـ بولتزمان لايمكن تطبيقه الاعندما يكون عدد الجسيمات أقل بكثير من عدد الحالات الكوانتية التي يمكن ان تشغلها هذه الجسيمات أي $N_i \ll g_i$ (فقرة 3.8.B). أما ذا كانت أعداد الانشغال لسويات الطاقة غير مهملة أمام أعداد الحالات الكوانتية لهذه السويات فان هذا الاحصاء غير قابل للتطبيق ونصادف هذا الوضع في حالة جسيمات ليس لها درجات حرية داخلية كالالكترونات والفوتونات أو غاز عند درجة حرارة منخفضة جدا ، حيث تؤخذ الحركة الانسحابية فقط بعين الاعتبار وتصبح الحركات الاخرى مهملة .

وقد وجدنا أن المعالجة الدقيقة للاحصاءات الكوانتية تقودنا الى حسابات معقدة (انظر الفصل الثالث) الا أن عددا مهما من الحالات الخاصة والتي توافق الى حقائق فيزيائية تتطلب منا كثيرا

من التبسيط . وسنقوم فيما يلي بايجاد توابع توزع البوزونات والفرميونات باستخدام توابع تحاص قانونية كبيرة .

ليكن لدينا N جسيمة نعتبرها بتقريب أولي كجسيمات غير متفاعلة فيكون :

$$N = \sum_{\text{حالات}} n_i \qquad (11.65)$$

$$U = \sum_{\text{حالات}} n_i \varepsilon_i \qquad (11.66)$$

حيث n_i عدد الجسيمات التي تشغل حالة كوانتية معطاة (انظر الفقرة 3.8.A) ويمكن أن يأخذ القيم 0,1,2,3,...... من أجل البوزونات ولكن فقط القيمتين 0 أو 1 من أجل الفرميونات (مبدأ باولي) .

لنعتبر الطاقم القانوني الكبير [μ,T,V] حيث يعطى تابع التحاص بالعلاقة (11,28) واحتمال أن توجد الجملة في حالة ذات انشغال N وطاقة $U_i(N)$ بالعلاقة (11.29). بالاخذ بعين الاعتبار العلاقتين (11,65) (11,66) تصبح علاقة الاحتمال المذكورة على الشكل :

$$P_i(N) = \prod_i \frac{e^{-(\beta\varepsilon_i+\delta)n_i}}{\sum_{n_i} e^{-(\beta\varepsilon_i+\delta)n_i}} = \prod_i \frac{e^{-(\beta\varepsilon_i+\delta)n_i}}{z_i} \qquad (11.67)$$

حيث :

$$z_i = \sum_{n_i} e^{-(\beta\varepsilon_i+\delta)n_i}$$

ان التابع z_i يأخذ قيما مختلفة في حالة البوزونات وفي حالة الفرميونات .

بالنسبة للبوزونات :

$$z_i = 1 + e^{-(\beta\varepsilon_i+\delta)} + e^{-2(\beta\varepsilon_i+\delta)} + e^{-3(\beta\varepsilon_i+\delta)} + \dots\dots$$

$$z_i = \frac{1}{1-e^{-(\beta\varepsilon_i+\delta)}} \tag{11.68}$$

واحتمال أن تشغل n_i جسيمة حالة i هو :

$$P(n_i) = \frac{e^{-(\beta\varepsilon_i+\delta)\,n_i}}{z_i} \tag{11.69}$$

$$\bar{n}_i = \sum_{n_i} P(n_i)n_i = \frac{1}{z_i}\sum_{n_i} e^{-(\beta\varepsilon_i+\delta)n_i} = -\frac{\partial \operatorname{Ln} z_i}{\partial\delta} \tag{11.70}$$

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\beta\varepsilon_i+\delta} \pm 1} \tag{11.71}$$

حيث تؤخذ اشارة الناقص للبوزونات واشارة الزائد للفرميونات

وبتعويض الوسائط β و δ من المعادلات (11.39)(11.40) نجد :

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i-\mu}{KT}} \pm 1} \tag{11.72}$$

أما تابع التحاص القانوني الكبير فيأخذ الشكل :

$$\zeta = \prod_i z_i = \prod_i \left[1 \mp e^{-(\beta\varepsilon_i+\delta)}\right]^{\mp 1} \tag{11.73}$$

حيث نأخذ اشارة الناقص بما فيها اشارة الاس أيضا في حالـــة البوزوناتواشارة الزائد في حالة الفرميونات .

هذه العلاقة الأخيرة تسمح لنا بحساب مختلف المقادير الترموديناميكية لجملة بوزونات أو فرميونات والتي هي بشكل عام كما وجدنا في الفقرات السابقة من هذا الفصل توابع للوغاريتم تابع التحاص القانوني الكبير أي :

$$Ln \zeta = \mp \sum_i Ln(1+ e^{-(\beta \varepsilon_i + \delta)})$$

(-) للبوزونات و(+) للفرميونات .

بوضع $\varepsilon_o = 0$ وبالاخذ بعين الاعتبار أن $\bar{n}_i$ هو مقدار موجب نجد أن δ موجب من اجل البوزونات بينما يمكن أخذ القيم $-\infty < \delta < +\infty$ في حالة الغرميونات .

في الحالة العامة يكون لدينا العلاقة :

$$N = \sum_{\text{على قيم الطاقة}} N_i = \sum_{\text{على قيم الطاقة}} g_i \bar{n}_i \qquad (11.74)$$

حيث g_i تعطى من أجل الحركة الانسحابية بالعلاقة (5.69) :

$$dg_\varepsilon = \frac{4 \pi m V}{h^3} (2m\varepsilon)^{1/2} \, d\varepsilon = \frac{2^{5/2} \pi V m^{3/2}}{h^3} \varepsilon^{1/2} \, d\varepsilon \quad (11.75)$$

العلاقة (11.74) تسمح لنا بحساب N الا أن الحسابات تكون معقدة كما وجدنا في فصل التطبيقات (غاز الالكترونات في المعادن - احصاء غاز الفوتونات) .

—=—=—=—

الفصل الثاني عشر

نظرية الترجحات

12.1 - مقدمة :

بينا في مواضع مختلفة من هذا الكتاب أن المقادير الفيزيائية المميزة لجسم ماكروسكوبي عند التوازن تساوي قيمتها الوسطى بدرجة من الدقة كبيرة تقريبا دوما. ومع ذلك فقد بينا كيف أن الجملة باستمرارها في التطور تمر دون توقف بحالات ماكروسكوبية تبعد أو تقرب من الحالة الاكثر احتمالا لها. نعبر عن ذلك بقولنا أن المقادير الترموديناميكية التي تصف هذه الجملة " تتأرجح" حول قيمها الوسطى ،ترجحات توافق الى فوارق ضعيفة زهيدة بالنسبة للحالة الاكثر احتمالا (حالة التوازن) وهذا يعني أنه لتعيين مقدار الترجح ينبغي ان نوجد توزع الاحتمالات لهذه الفوارق او تحديد مقدار التشتت أي الترجح التربيعي الوسطي المعرف بالعلاقة :

$$\sigma_n^2 = \overline{(n-\bar{n})^2} = \overline{n^2} - \bar{n}^2 \qquad (12.1)$$

يميز هذا المقدار معدل انحراف المقدار الترموديناميكي المدروس عن القيمة الوسطية .

ونلاحظ انه عندما تكون قيمة هذه الانحرافات كبيرة جدا يفقد الترموديناميك الكلاسيكي (علم التوازنات) مغزاه. تدعى الكمية σ_n بالترجح المطلق للمقدار n وهي تساوي جذر الترجح التربيعي الوسطي وتساعدنا كما وجدنا في الفقرة (1.5.D) في معرفة عرض مجال توزع الاحتمال كما أن معرفتنا لقيمة التشتت أو الترجح النسبي والمعرف بالعلاقة :

$$\frac{\sigma_n}{\bar{n}} = \left(\frac{\overline{n^2}-\bar{n}^2}{\bar{n}^2}\right)^{1/2} \text{أو} \quad \frac{\sigma_n^2}{\bar{n}^2} = \frac{\overline{n^2}-\bar{n}^2}{\bar{n}^2} \qquad (12.2)$$

يسهم الى حد كبير في تقرير ما اذا كانت قيمة المقدار الترموديناميكي الذي نحصل عليه ككمية وسطية يمثل فعلا القيمة الحقيقية لهذا المقدار المدروس .

ونلاحظ أخيرا أنه بفرض δn يمثل الفرق بين قيمة المقدار n لجملة ما في لحظة ما وقيمته الوسطية أي $\delta n = n-\bar{n}$ ، يكون حسب تعريف $\bar{n}$ أن القيمة الوسطية للانحراف δn يكون معدوما في حين أن الترجح التربيعي الوسطي المعرف بالعلاقة (12.1) لا يكون معدوما .

عندما تكون الجملة في توازن حراري بتماسها مع خزان حراري فان درجة حرارة الجملة تكون معرفة بأنها تساوي درجة حرارة الخزان وتتأرجح قيمة الطاقة الداخلية حول قيمة وسطية $\bar{U}$ وجدناها في العلاقة (11.16) والتي يمكن كتابتها بدلالة $\beta = \frac{1}{KT}$ على الشكل:

$$\bar{U} = -\frac{\partial}{\partial \beta}\left[\operatorname{Ln} Z(\beta)\right]_V = -\frac{1}{Z}\left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)_V \qquad (12.3)$$

ويكون :

$$\overline{U^2} = \frac{\sum_i U_i^2 e^{-\beta U_i}}{\sum_i e^{-\beta U_i}} = \frac{1}{Z}\sum_i U_i^2 e^{-\beta U_i} = \frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \qquad (12.4)$$

ولدينا المعادلة (12.3) بأخذ الاشتقاق بالنسبة لـ β :

$$-\frac{\partial \bar{U}}{\partial \beta} = \frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2}\left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)^2 = \overline{U^2} - \bar{U}^2 \quad (12.5)$$

ولكن لدينا من جهة ثانية أن قيمة السعة الحرارية بثبوت الحجم تساوي :

$$C_V = \frac{\partial \bar{U}}{\partial T} = \frac{\partial \bar{U}}{\partial \beta}\frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{1}{KT^2}\frac{\partial \bar{U}}{\partial \beta} \qquad (12.6)$$

وبالاستفادة من المعادلة (12.5)نجد مقدار الترجح التربيعي الوسطي للطاقة في الطاقم القانوني [N,T,V] :

$$\sigma_U^2 = \overline{U^2} - \bar{U}^2 = KT^2 C_V \qquad (12.7)$$

حيث تمثل C_V السعة الحرارية الموافقة للحجم الفعلي للجملة المدروسة .

ومن أجل غاز مثالي فان :

$$\bar{U} = \frac{f}{2} N K T \qquad (12.8)$$

حيث f تمثل عدد درجات حرية الغاز المدروس ويكون :

$$C_V = \frac{f}{2} NK \qquad (12.9)$$

وبتعويض قيمة C_V من المعادلة الاخيرة (12.9) في علاقة الترجح التربيعي الوسطي (12.7) نجد :

$$\sigma_U = KT\left(\frac{f}{2} N\right)^{1/2} \qquad (12.10)$$

ونلاحظ أن نسبة الانحراف σ_U الى الطاقة الوسطى $\bar{U}$ من أجل غاز مثالي ما تساوي :

$$\frac{\sigma_U}{\bar{U}} = \left(\frac{2}{fN}\right)^{1/2} \qquad (12.11)$$

أي يتناسب الترجح النسبي عكسا مع $\sqrt{N}$.

مثال(١)
<u>الغاز المثالي</u>

يكون لدينا :

$$C_V \simeq N K \qquad (12.12)$$

$$U \simeq NK T \qquad (12.13)$$

وبالتالي فالترجح النسبي $\frac{\sigma_U}{U} \simeq \frac{1}{N^{1/2}}$

ومن اجل $N = 10^{22}$ يكون الترجج النسبي من مرتبة 10^{-11} وبالتالي فهو مهمل لصغره .

مثال (2) :

جسم صلب عند درجات حرارة منخفضة .

استنادا الى قانون ديباي (8.49) فان السعة الحرارية لجسم صلب عازل من أجل درجات حرارة $T << \Theta$ حيث Θ درجة الحرارة المميزة المعروفة بدرجة ديباي يكون :

$$C_V \simeq NK \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \tag{12.14}$$

وكذلك

$$U \simeq NKT\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \tag{12.15}$$

ويكون الترجج النسبي بالتالي :

$$\frac{\sigma_U}{\bar{U}} = \left[\frac{1}{N} \left(\frac{\Theta}{T}\right)^3 \right]^{1/2} \tag{12.16}$$

فبفرض أن $T=10^{-2}$ °K ، $\Theta = 200$°K ، $N \simeq 10^{-16}$ من أجل مسافة صغرى بين الذرات تساوي 0.01 cm يكون الترجج النسبي مساويا بالتقريب 0.03 ، وهو ليس مهملا . أي عند درجات حرارة منخفضة جدا يُخفق علم الترموديناميك من أجل الجسيمات الدقيقة من حيث انه لايمكننا معرفة الطاقة U ودرجة الحرارة T معاوبنفس الدقة .

ان الترجج النسبي للطاقة يتناقص اذا بازدياد عدد جسيمات الجملة بحيث يتناسب عكسا مع الجذر التربيعي لعدد الجسيمات . ومع ذلك عندما تتناقص درجة الحرارة يزداد الترجج وقد يصبح كبيرا

يفسر ذلك من وجهة نظر فيزيائية بأن التناقص في درجة الحرارة يترافق بتناقص عدد درجات الحرية (تخامد الاهتزازات) ،وتكون النتيحة بأن لجملة ذات عدد صغير من درجات الحرية ترجحات تكون عادة كبيرة .

ويجب أن نلاحظ أخيرا أن ترجحات الطاقة تكون بالاحرى كبيرة في حمل ذات درجة حرارة ثابتة ($C_V \longrightarrow \infty$) . فمثلا في جملة موءلفة من سائل وبخاره المشبع يحدث الغليان تحت ضغط ثابت بحيث تكون عملية الغليان ذات طبيعة ترجحية عشوائية .

12.3 ـ ترجحات عدد الجسيمات الطاقم القانوني الكبير [μ,T,V] :

لنعتبر جملة يمكن لعدد جسيماتها أن تتغير وتحتوي في كل لحظة N جسيمة. نريد معرفة كيف يبتعد هذا العدد N عن القيمة الوسطى $\overline{N}$ لجسيمات الطاقم . لنعين الانحراف نوع :

$$\sigma_N = [\ \overline{N^2} - \overline{N}^{\,2}\ ]^{1/2}$$

استنادا الى العلاقة (11.25) حيث لدينا :

$$\overline{N} = \sum_i \sum_N P_i(N)\, N$$

يمكن ان نكتب :

$$\overline{N^2} = \sum_i \sum_N P_i(N)\, N^2 \qquad (12.17)$$

وبتعويض $P_i(N)$ بقيمته المستخرجة من العلاقات (11.29) (11.39) (11.40) نجد :

$$\overline{N^2} = \frac{1}{\zeta} \sum_i \sum_N N^2\, e^{\frac{\mu N - U_i(N)}{KT}} \qquad (12.18)$$

وبالاخذ بعين الاعتبار العلاقة (11.46) التي تعطي قيمة $\bar{N}$:

يكون لدينا بأخذ المشتق بالنسبة لـ μ :

$$\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{T,V} = -\frac{1}{\zeta^2}\left(\frac{\partial \zeta}{\partial \mu}\right)_{T,V} \sum_i \sum_N e^{\frac{\mu N - U_i(N)}{KT}} + \frac{1}{\zeta}\sum_i \sum_N \frac{N^2}{KT} e^{\frac{\mu N - U_i(N)}{KT}} \tag{12.19}$$

$$\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial \, Ln\zeta}{\partial \mu}\right)_{T,V} \bar{N} + \frac{\overline{N^2}}{KT} = \frac{\overline{N^2} - \bar{N}^2}{KT} \tag{12.20}$$

ومنه نجد مقدار الترحح التربيعي الوسطي لعدد الجسيمات N :

$$\sigma_N^2 = KT\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{T,V} \tag{12.21}$$

أو الانحراف :

$$\sigma_N = \left[KT\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{T,V}\right]^{1/2} \tag{12.22}$$

ولـــدينا من العلاقة (11.24) أن $\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}$ ، ولكـــن

$F = N\mu - PV$ ومنه نستنتج أن :

$$\mu = \mu + N\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} - V\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V} \tag{12.23}$$

وتعطينا هذه العلاقة الاخيرة أن :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} = \frac{V}{N}\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V} \tag{12.24}$$

ومن أجل غاز مثالي يكون لدينا :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} = \frac{KT}{N} \qquad (12.25)$$

ومنه نجد :

$$\frac{\sigma_N}{\bar{N}} = \frac{1}{N^{1/2}} \qquad (12.26)$$

ونلاحظ أن هذا الترجح النسبي لعدد الجسيمات هو من نفس رتبة الترجح النسبي العائد للطاقة والذي حصلنا عليه في العلاقة (11.12) ،وبالتالي فهو مهمل في حجوم معتادة للغاز المثالي .

مثال(١) :
احصاء فرمي ـ ديراك

من أجل حالة واحدة يكون لدينا من المعادلة (11.72)

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{KT}} + 1} \qquad (12.27)$$

وباشتقاق هذا المقدار بالنسبة للكمون الكيميائي μ نجد ان :

$$\frac{\partial \bar{n}_i}{\partial \mu} = \frac{1}{KT}\, \bar{n}_i (1 - \bar{n}_i) \qquad (12.28)$$

ويكون :

$$\overline{n_i^2} - \bar{n}_i^2 = \bar{n}_i (1 - \bar{n}_i) \qquad (12.29)$$

فالترجحات تنعدم من أجل قيم للطاقة أخفض بكثير من سوية فيرمي بحيث يكون $\bar{n}_i = 1$ ، وكذلك تنعدم الترجحات من أجل قيم

للطاقة عالية بحيث يكون $\bar{n}_i = 0$ ومع ذلك يبقى الترجح النسبي كبيرا من أجل هذه القيم العالية للطاقة .

مثال (2) :

احصاء بوزة - اينشتاين

لدينا استنادا للمعادلة (11.72) من أجل سوية مفردة

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{KT}} - 1} \tag{12.30}$$

ونجد بنفس الطريقة المتبعة في المثال الاول أن :

$$\overline{n_i^2} - \bar{n}_i^2 = \bar{n}_i (\bar{n}_i + 1) \tag{12.31}$$

ويكون لدينا :

$$\frac{\overline{n_i^2} - \bar{n}_i^2}{\bar{n}_i^2} = 1 + \frac{1}{\bar{n}_i} \tag{12.32}$$

اى أنه من أجل غاز بوزه تكون الترجحات النسبية من مرتبة الواحد من أجل قيم كبيرة لـ $\bar{n}_i$ ، ويمثل ذلك سمة مميزة لغاز بوزة .

لنحاول فيما يلي ايضاح السبب الفيزيائي للترجحات الكبيرة في غاز بوزة . لنقسم الجملة الى G جملة فرعية ،وليكن $\bar{n}G$ العدد الكلي للجسيمات في الجملة . لنمثل كل جملة فرعية بصندوق . يكون هناك من أجل الجسيمات المتماثلة تركيب واحد فقط للأعداد بحيث

يكون لدينا من أجله $\overline{n}$ جسيمة في كل صندوق ، ثم يكون لدينا G طريقة يمكننا بها أن نضع كل الجسيمات في صندوق واحد • هذا الاعتبار يوضح نوعا ما حدوث الترجحات الكبيرة •

بتطبيق هذه الدراسة على الغاز الفوتوني بين اينشتاين ان الحد الاول من الطرف الايمن في المعادلة (12.32) يوافق الى ترجحات ناتجة عن الطبيعة الموجية للضوء وأن الحد الثاني يوافق الى الترجحات في غاز موءلف من جسيمات متمايزة •

12.4 ـ الكميات الترموديناميكية :

أشرنا فيما سبق (11.1) الى ان الجمل المغلقة تماما غير موجوده في الطبيعة • وحين نتحدث عن جملة بأنها مغلقة فاننا نعني بذلك ان التوازن بين جملها الفرعية (جمل الطاقم) يتم بصورة أسرع من التوازن بين الجملة الكبيرة (التي يمثلها الطاقم) مع الوسط المحيط • خلال الزمن اللازم لحصول التوازن بين الجمل الفرعية لايكون لدى العلاقات الجمعية التي درسناها في الفصل السابق (الحادي عشر) وقت كاف كي تتغير تغيرا ملحوظا ،وبالتالي يمكننا أن نيميز بين مفهوم التوازن الاحصائي في كامل الجملة وفي جملها الفرعية •

ومن الواضح أن التوازن الاحصائي في الجملة الكبيرة يدوم اكثر من ذلك التوازن بين الجمل الفرعية وحدها لذلك فان احتمال التوازن الأكمل Fuller equilibrium هو بالتعريف اكبر من احتمال التوازن الاقل اكتمالا • ويتبين من علاقة بولتزمان

$S = K \ Ln \ W$ أن مقياس الاحتمال للجملة الكبيرة هو الاحتمال الترموديناميكي (أو الوزن الاحصائي) لحالتها . لذلك فكلما اقتربت الجملة من التوازن كبر الاحتمال الترموديناميكي لحالة الجملة المغلقة بحيث يكون هذا المقدار W مقياسا لقرب الجملة الكبيرة من توازنها .

ويمكن بهذه الطريقة أن نعتبر أيضا أن الكمية P_i المعرفة بالعلاقة (10.22) لكل جملة فرعية رقمها i مقياس لقربها من التوازن (داخليا) وذلك من أجل الفترات الزمنية التي تعتبر خلالها الجملة الفرعية جملة شبه مغلقة .

ومن أجل أية فترة زمنية ، اذا لم تكن صغيرة جدا، يمكن أن نجد جملا تبقى مغلقة تقريبا خلال تلك الفترة ، وتكون الكمية W من أجل مثل هذه الجمل مقياسا لتوازن حالاتها ، وكلما كبرت W اقتربت الجمل الفرعية في جملة مغلقة معينة من التوازن .

ان الانتروبية بالتعريف هي كمية جمعية كما وجدنا في الفقرة 4.3 بحيث يكون :

$$S = K Ln \ W = -K \sum_i P_i Ln \ P_i = \sum_i S_i \qquad (12.33)$$

ويُرى من هذه المعادلة أنه من الطبيعي تسمية S_i المعرفة بالمساواة الأخيرة من (12.33) أنتروبية الجملة الفرعية ، ولقد وجدنا من خلال دراستنا (الفصل الحادي عشر) أن طاقة الجملة الفرعية شبه المغلقة تكون قريبة جدا من قيمة ثابتة هي قيمتها الوسطية ولكنها لاتساويها تماما (وكما يتضح من الامثلة المطروحة

في الفقرة 12.2 من هذا الفصل). لذلك يمكن تطبيق صيغة انتروبية الجملة الفرعية تطبيقا ناجحا على الجملة " المغلقة" التي تكون طاقتها ثابته تماما ويتعين الخطأ هنا من الترجح النسبي لكميات في الجملة الفرعية ،أي انه صغير الى حد الاهمال .

من جهة ثانية ان حالة مثل هذه الجملة الفرعية شبه المتوازنة معينة تماما في كل لحظة بأنتروبيتها ووسطائها الخارجية. ويعين المبدأ الثاني في الترموديناميك ازدياد انتروبية جملة ما بدلالة كمية الحرارة التي تتلقاها الجملة في تحول عكوس وفق العلاقة :

$$dS = \frac{dQ}{T} \tag{12.34}$$

ولكن اذا حدث تحول غيرعكوس داخل الجملة فان هذه المعادلة لاتصح : لتكن الجملة مثلا موءلفة من جملتين فرعيتين عند درجتي حرارة مختلفتين . ففي تحول تتساوى في نهايته هاتان الدرجتان تقترب مثل هذه الجملة الى توازن احصائي وتزداد أنتروبيتها . لكن الجملة لاتتلقى أية حرارة من الخارج بحيث يكون المقدار dQ من أجل كل الجملة مساويا الصفر ويكون $dS > 0$. وبالتالي اذا حدث تحول غير عكوس داخل جملة ما فانه يكون بشكل عام :

$$dS \geqslant \frac{dQ}{T} \tag{12.35}$$

لان الأنتروبية تزداد بدون انتقال الحرارة .

ولكن اذا تبادلت الجملة المعتبرة حرارة مع جمل أخرى بتحول غير عكوس ، دون ان يحدث تحول غير عكوس داخل الجملة نفسها ، أمكن عندئذ تطبيق المعادلة (12.34) .

اذا حدث تحول غير عكوس في جملة ما كان لدينا من العلاقة الاخيرة (12.35) المتراجحة :

$$dQ \leqslant TdS \qquad (12.36)$$

وبتعويض هذه المتراجحة في معادلة القانون الاول للترموديناميك (4.13) يكون لدينا :

$$d\bar{U} \leqslant TdS - dA \qquad (12.37)$$

حيث رمزنا بالرمز A للعمل الذي تقوم به الجملة في التحول غير العكوس . وهو اذن يحقق دائما المتراجحة التالية :

$$-dA \geqslant d\bar{U} - TdS \qquad (12.38)$$

اذا فرضنا أن التحول يتم عند درجة حرارة ثابته فانه يمكن عندئذ كتابة العلاقة الاخيرة على شكل علاقة بين تفاضلات تامة :

$$-dA \geqslant d(\bar{U}-TS) \qquad (12.39)$$

فاذا قامت الجملة بعمل موجب ، كان $dA>0$ ونحصل بعكس اشارة المتراجحة (12.39) على العلاقة

$$dA \leqslant -d(\bar{U}-TS) \qquad (12.40)$$

وحيث تمثل الكمية :

$$F \equiv \bar{U} - TS \qquad (12.41)$$

الطاقة الحرة للجملة .

ينتج من المتراجحة (12.40) أن العمل الاعظمي الذي يمكن

أن تقدمه الجملة عند درجة حرارة ثابتة يساوي تغير الطاقة الحرة للجملة مأخوذا باشارة معاكسة أي :

$$A_{max} = F_1 - F_2 \quad (12.42)$$

فالعمل اذن يساوي قيمته العظمى في التحول العكوس •

في حين أن للمتراجحة (12.39) معنى مختلفا نوعا ما فهي تعين العمل الاصغرى الذي يحب أن يصرف على الجملة لكي تحدث التغير المطلوب في حالتها :

$$A_{min} = F_2 - F_1 \quad (12.43)$$

ان انتروبية الجملة والوسط المحيط (اذا اعتبرا معا) هي كمية محفوظة في هذه التحولات والمتراجحة (12.37) تنقلب الى مساواة •

وكمثال لما ناقشناه بفرض ان لدينا غازا مثاليا يتمدد الى حيز من الخلاء فانه لايقوم بأي عمل وبالتالي تكون طاقة محفوظة . ولكن طاقة الغاز المثالي هي تابع لدرجة حرارته فقط وليست تابعا لحجمه لهذا تبقى درجة الحرارة ثابتة خلال هذا التمدد في حين أن انتروبية الغاز تزداد كما وجدنا • عندها يكون العمل الاصغرى اللازم لاعادة الغاز الى حجمه الاصلي في نفس درجة الحرارة يساوي تغير طاقته الحرة خلال التمدد • وفي مثل هذا الانضغاط العكوس تنقص أنتروبية الغاز ، بينما تزداد أنتروبية الوسط المحيط بنفس المقدار •

وبدراسة مماثلة نجد أن الكمون الترموديناميكي أو تابع الانتالبية الحرة G التابع لحالة الجملة يسلك سلوكا مماثلا

لتابع الطاقة الحرة من حيث العمل الاعظمي الذي يمكن أن تقوم به الجملة في تحول عكوس عند درجة حرارة ثابتة وضغط ثابت :

$$A_{min} = G_1 - G_2 \qquad (12.44)$$

ولكن حين يستتب التوازن في جملة ما ،لايمكن القيام بأي عمل ويصل الكمون G عندئذ الى قيمة صغرى لان انجاز العمل ، وفقا للعلاقة (12.44) . يتم على حساب نقصان الكمون . فحين يكون $A_{max} = 0$، لايمكن للكمون G أن ينقص أكثر من ذلك . فشرط التوازن هنا هو أن يكون الكمون G ذا قيمة صغرى .

12.5 ـ احتمال الترجح :

لنستخرج الآن صيغة عامة لاحتمال الترجح في جملة فرعية من جملة كبيرة يمثلها الطاقم .

لنفرض أن بعض الانحراف عن التوازن الاحصائي قد حدث في الجملة الفرعية. يؤدي ذلك الى أن الجمل الكبيرة بكاملها ستنحرف بعض الشيء عن حالة التوازن . وتكون النسبة بين احتمال التوازن واحتمال حالة عدم التوازن في الجملة الكبيرة أي الطاقم مساوية النسبة بين الاحتمالين الترموديناميكيين لكلتا الحالتين :

$$\frac{\omega}{\omega_o} = \frac{W}{W_o} \qquad (12.45)$$

حيث يرمز الدليل o الى القيمة عند التوازن . ولكن يرتبط الاحتمال الترموديناميكي بالانتروبية وفق علاقة بولتزمان $S = K \ln W$ ويكون بتعويض النسبة $\frac{W}{W_o}$ للاحتمالين الترموديناميكيين بما يساويها بدلالة الانتروبية S و S_o في كلتا الحالتين المعرفتين اعلاه نجد :

$$\frac{\omega}{\omega_o} = e^{\frac{S-S_o}{K}} \qquad (12.46)$$

ويمكن أن تعطى هذه الصيغة على نحو مختلف نوعا ما فبما أن الجملة الكبيرة مغلقة ،فان طاقتها تبقى ثابتة حين يحدث الترجح في جملتها الفرعية ، أي $\bar{U} = \bar{U}_o$. ولما كانت الطاقة الكلية مرتبطة مع الطاقة الحرة وفق علاقة من الشكل (12.41) يكون :

$$F = \bar{U} - TS$$

$$f_o = \bar{U}_o - TS_o$$

ينتج عن هاتين العلاقتين أن تغير طاقة الجملة التي تخضع للترجح يساوي تغير الطاقة الحرة مأخوذا باشارة معاكسة مقسوما على درجة الحرارة اي :

$$S-S_o = \frac{F-F_o}{T} = -\frac{A_{min}}{T} \qquad (12.47)$$

حيث استفدنا من العلاقة (12.43) في التعبير عن تغير الطاقة الحرة بدلالة العمل الاصغرى • ولكن حيث تعبر A_{min} هنا عن العمل الخارجي الاصغري الذي ينبغي أن تتلقاه الجملة كي يحدث هذا الترجح بصورة عكوسة أي بحيث تبقى أنتروبية الجملة والوسط المحيط (اذا اعتبرا معا) كمية محفوظة كما ذكرنا في الفقرة السابقة 12.4 •

وهكذا يُعرَّف احتمال الترجح بالاستفادة من العلاقتين (12.46) و (12.47) وفق علاقة التناسب التالية التي استخرجها اينشتاين:

$$\omega \sim e^{-\frac{A_{min}}{KT}} \qquad (12.48)$$

وينبغي ألا ننسى أن الترجح يحدث تلقائيا دون صرف أي عمل خارجي. وقد أخذنا ذلك بعين الاعتبار بوساطة المعادلة $\bar{U} = \bar{U}_0$. كما يمكن أن يتولد نفس الانحراف عن قيم التوازن للقيم الفعلية في الجملة الفرعية دون توقع حدوث ترجح فيها وذلك بانجاز عمل A_{min} بصورة عكوسة .

12.6 ـ ترجحات الكميات الترموديناميكية :

يمكن الاستعاضة عن عبارة العمل الاصغري بعلاقة تكون أكثر ملاءمة للحسابات الفعلية. من أجل ذلك سنعتبر أن الجملة الكبيرة قد قسمت الى جزأين : جزء صغير تحدث فيه الترجحات ويختل فيه التوازن الاحصائي تلقائيا ، والجزء الثاني ويمثل بقية الجملة الكبيرة يكون فيه تغير الكميات عكوسا . وبعبارة أخرى ، تولد الترجحات انحرافا عن التوازن في جزء صغير من الجملة فقط. سنكتب فيما يلي الكميات الترموديناميكية المتعلقة بهذا الجزء بدون أي دليل ونقرن تلك التي تعود الى كامل الجزء الباقي بالدليل t أما كميات التوازن فنكتبها مذيله بالدليل o .

بالتعريف ، يتم حساب العمل الاصغري في الحالة التي تكون فيها أنتروبية كل الجملة ثابتة ، أي كما لو أنه ، بدلا من حدوث الترجح ، افترضنا أن هناك بعض التغيير في قيم الكميات الترموديناميكية تتم على حساب فعل خارجي يكون بحيث لا يفسد حالة التوازن الاحصائي . بتأثير فعل خارجي يكون تغير طاقة الجملة مساويا العمل ، أي :

$$A_{min} = \Delta\bar{U} + \Delta\bar{U}_t \qquad (12.49)$$

حيث يوءخذ العمل في هذه العلاقة باشارة موجبة اذ صُرف على الجملة اصطلاحا .

ولدينا من المبدأ الأول في الترموديناميك أن :

$$d\bar{U} = dQ - dA \qquad (12.50)$$

حيث تدل الاشارة أمام dA انه اذا قام الجسم بعمل ما فان طاقته تتناقص . علاقة يمكن كتابتها على الشكل :

$$d\bar{U} = TdS - PdV \qquad (12.51)$$

وذلك باستخدام العلاقة (12.35) في التحول العكوس .

ان تغيرات الكميات الترموديناميكية في الجملة الكبيرة هي تغيرات صغيرة جدا وتقل كلما كبرت الجملة . وبذلك يمكن أن نبدل ΔU_t من المتطابقة الترموديناميكية (12.51) التي تكتب على الشكل :

$$\Delta\bar{U}_t = T_o\Delta S_t - P_o\Delta V_t \qquad (12.52)$$

وكما أوضحنا آنفا فان العمل الاصغرى A_{min} يحسب في حالة التحول العكوس . لذلك يكون لدينا $\Delta S_t = -\Delta S$ بالاضافة الى ان $\Delta V_t = -\Delta V$ طبعا . ينتج عن ذلك أن :

$$A_{min} = \Delta\bar{U} - T_o\Delta S + P_o\Delta V \qquad (12.53)$$

ولكون الترجحات الكبيرة غير محتملة الحدوث ، لذلك ينبغي أن تعتبر الكميات ΔS و ΔV مقادير صغيرة أيضا في الجملة الفرعية. من الضروري هنا أن نقوم بسلسلة نشر للكميات الترموديناميكية تنتهي بالمرتبة الثانية ، والا كان العمل A_{min} مطابقا للصفر. لننشر اذن ΔU في سلسلة باعتبار الطاقة تابعا لكل من الانتروبية S والحجم V ونكتفي بحدود الدرجة الاولى والثانية (يمكن أن يبدأ نشر الانتروبية من جوار النهاية العظمى وبحدود تربيعية فقط) :

$$\Delta U = \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial S}\right)_o \Delta S + \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial V}\right)_o \Delta V + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \bar{U}}{\partial V^2}\right)_o (\Delta V)^2 + \left(\frac{\partial^2 \bar{U}}{\partial V \partial S}\right)_o \Delta V \Delta S + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \bar{U}}{\partial S^2}\right)_o (\Delta S)^2$$

ولكن لدينا : $\left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial S}\right)_o = T_o$ ، $\left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial V}\right)_o = -P_o$ وبالتالي تبقى في علاقة المنشور للتابع $A_{min} = (\Delta \bar{U} + \Delta \bar{U}_t)$ الحدودالتربيعية فقط.هذه الحدود يمكن أن تعطى شكلا مختلفا نوعا ما وذلك بالاستفادة من العلاقات التالية :

$$\left(\frac{\partial^2 \bar{U}}{\partial V^2}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S, \quad \left(\frac{\partial^2 \bar{U}}{\partial S^2}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V, \quad \frac{\partial^2 \bar{U}}{\partial V \partial S} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$$

اذ يمكن عندها التعبير عن A_{min} بالعلاقة :

$$A_{min} = -\frac{1}{2} \Delta V \left[\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_o \Delta V + \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_o \Delta S\right] +$$

$$+ \frac{1}{2} \Delta S \left[\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_o \Delta V + \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_o \Delta S \right]$$

$$A_{min} = \frac{1}{2}(\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V) \qquad (12.54)$$

وتتحول بذلك صيغة اينشتاين المعطاة بالعلاقة (12.48)من أجل احتمال الترجح الى الشكل التالي :

$$\omega \sim e^{\frac{1}{2KT}(\Delta P \Delta V - \Delta T \Delta S)} \qquad (12.55)$$

حيث حذف الدليل o من T .

12.7ـ تطبيق : ترجحات الحجم ودرجة الحرارة :

لايجاد ترجحات الحجم ودرجة الحرارة نعوض عن ΔP و ΔS بدلالة الحجم ودرجة الحرارة في علاقة احتمال الترجح والتي يمكن كتابتها بشكل مساواة بتقريب ثابتة تناسب ملائمة . لدينا :

$$\Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta T \qquad (12.56)$$

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Delta T \qquad (12.57)$$

ولكن لدينا $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ ويمكن التحقق من ذلك باستخدام العلاقة الثالثة من المعادلات (11.23) حيث تعطي :

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad , \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \qquad (12.58)$$

بتعويض المعادلتين (12.56) و(12.57) في العلاقة

(12.55) نجد أن الطرف الايمن من هذه العلاقة الاخيرة يمثل بجداء عاملين تابعين للمقدارين ΔV و ΔT فقط :

$$\omega \sim e^{\frac{1}{2KT}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2} \cdot e^{-\frac{1}{2KT}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V (\Delta T)^2} \tag{12.59}$$

ولتعيين الترجح التربيعي الوسطي للحجم نلاحظ أنه بفرض أن :

$$\frac{1}{2KT}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \equiv -\alpha$$

يكون :

$$\overline{(\Delta V)^2} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} Ln \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha(\Delta V)^2} d(\Delta V)$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \alpha} Ln \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \frac{1}{2\alpha}$$

حيث أمكن لنا أن نأخذ بالتكامل ممتدا من $-\infty$ الى $+\infty$ وذلك لان المقدار الذي نجري التكامل عليه صغير جدا لكبر المقدار ΔV .

وبتعويض α بقيمها نجد أنه بثبوت درجة الحرارة يكون :

$$\overline{(\Delta V)^2} = -\frac{KT}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} \tag{12.60}$$

ونلاحظ أنه لو أردنا أن نعبر عن الترجح التربيعي الوسطي للحجم بثبوت الانتروبيه مثلا فاننا نحصل على علاقة تختلف عن العلاقة (12.60) والتي تعبر عن ذلك بثبوت درجة الحرارة كما هو واضح .

يمكن أيضا ، وبنفس الطريقة المتبعة بالنسبة للحجم ، أن نجد

بسهولة بدءا من العامل الثاني في العلاقة (12.59) علاقة الترجح التربيعي الوسطي لدرجة الحرارة فيكون لدينا :

$$\overline{(\Delta T)^2} = K^2 T\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{K^2T^2}{C_V} \qquad (12.61)$$

حيث يحسب هذا الترجح بشبوت الحجم ، الا أنه يجب ملاحظة مايلي :

ان درجة الحرارة T لجملة هي كمية بالتعريف لاتتأرجح عندما تكون الجملة بتماس مع خزان حراري كما وجدنا حين دراسة الطاقم القانوني في الفصل الحادي عشر . وكل رأي آخر سيكون مناقضا لتعريف " درجة حرارة جملة لان لهذا المقدار معنى عند التوازن فقط. ان الكمية T في العلاقة (12.61) هي معامل توزع جيبس من أجل كامل الجملة الكبيرة ، وعندما يحدث ترجح في الجملة الفرعية فان هذه الكمية لاتنطبق طبعا مع درجة حرارتها ، أي مع معامل توزعها الذي يعود الى الفاصلة الزمنية التي تكون خلالها الجملة الفرعية شبه مستقلة عن الجملة الكبيرة . وفي خلال مثل تلك الفاصلة الزمنية لاتكون T أيضا درجة حرارة الجملة الكبيرة وذلك لنفس السبب المذكور اعلاه ، أي لان للمقدار T معنى درجة الحرارة عند التوازن فقط . مايترجح هو طاقة الجملة الفرعية ولكن ليس درجة الحرارة . والعلاقة (12.61) التي يعطيها لاندو وليفشتنز (مرجع 13) تمثل في الواقع شكلا تقريبيا آخر لعلاقة الترجح التربيعي الوسطي للطاقة المعطاة بالعلاقة (12.7) ، وذلك بالاستفادة من كون أن $\Delta U = C_V \Delta T$.



مسائل عامة

١ـ لنعتبر جملة معزولة من ثلاثة سبينات موضوعة في حقل مغناطيسي $\vec{B}$ مواز لـ oz ٠ يكون لجسيمة طاقة μB ـ اذا اتجه السبين نحو الاعلى ٠ بفرض أن الطاقة الكلية للجملة تساوي μB ـ
عيّن :

١ـ الحالات المختلفة الممكنة للجملة ٠

٢ـ الاحتمال من أجل أن يكون سبين جسيمة معينة متجها نحو الاعلى اذا علمت أن كل الحالات متساوية الاحتمال ٠

٣ـ العزم المغناطيسي الوسطي للجملة ٠

٢ـ يحتوي جسم صلب على N ثقب يمكنها أن تلتقط الالكترونات كل قطب يمكن أن يأخذ عددا محدودا من الحالات ℓ بطاقة ε_ℓ وأن يحتوي عددا ρ_ℓ من الالكترونات ٠ ليكن n العدد الكلي للالكترونات ، E الطاقة الكلية للجسم الصلب ، وليكن n_ℓ عدد الثقوب في الحالة ℓ ٠

١ـ ما هي الشروط التي يجب ان يخضع لها توزيع n_ℓ ٠

٢ـ بايجاد التوزع الاكثر احتمالا والخاضع لهذه الشروط بين أن n_ℓ هو من الشكل $n_\ell = A e^{-\beta\varepsilon_\ell - \mu\rho_\ell}$ حيث μ ، A و B ثوابت ٠

٣- لدينا جملة مؤلفة من N سبين بحيث يمكن لكل سبين أن يشغل في حقل مغناطيسي سويتي طاقة o و ε . أوجد عدد الحالات الممكنة W(n) الموافقة للطاقة E=nε للجملة واستنتج منها درجة حرارة الجملة وبيّن أن

$$\frac{n}{N} = \frac{1}{1+e^{\varepsilon/KT}}$$

٤- تتألف جملة من غاز موجود ضمن حجم متوازي مستطيلات أضلاعه L_x ، L_y ، L_z . بيّن أن القوة الوسطية التي يطبقها الغاز على أحد الجدران العمودية على ox يعبر عنه بدلالة Z وفق العلاقة :

$$\bar{F} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial LnZ}{\partial L_x}$$

اذا كانت الجملة متماثلة المناحي فبين أن الضغط الوسطي يكتب على الشكل :

$$\bar{P} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial Lnz}{\partial V}$$

حيث V حجم الجملة .

٥- غاز مثالي مؤلف من N جزيئة آحادية الذرة :

١- أكتب تابع التجزئة Z لهذا الغاز بدلالة تابع التجزئة z لجزيئة واحدة (تابع التجزئة هو مجموع الحالات) .

٢- بيّن أن الطاقة الوسطية للغاز تساوي N مرة القيمة الوسطية لطاقة جزيئة وأن الضغط الوسطي للغاز يساوي N مرة الضغط الوسطي المطبق من قبل جزيئة واحدة.

٦- لنعتبر جزيئة ثنائية الذرة تدور حول محور يربط بين ذرتيها، ان الطاقة الحركية لجزيئة كهذه هي $E = \frac{J^2}{2A}$ حيث J العزم الحركي و A عزم العطالة . في الميكانيك الكوانتي يمكن لهذه الطاقة أن تأخذ سلسلة من القيم المتقطعة :

$$E_j = \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2A}$$

حيث j هو عدد كوانتي يعين قيمة العزم الحركي $\vec{J}$ ($j=0,1,\ldots$).
من أجل كل قيمة لِ j توجد ($2j+1$) حالة كوانتيه منفصلة والتي تكون ممكنة وتوافق الى مجموعة توجيهات منفصلة ممكنة للشعاع $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h ثابت بلانك . توجد هذه الجزيئة في غاز متوازن عند درجة الحرارة T .

١- احسب تابع التجزئة Z .

٢- بفرض أن الشرط $\frac{KT}{\hbar^2/2A} \gg 1$

محقق (وهو محقق من أجل اغلب الجزيئات ثنائية الذرة عند درجة الحرارة العادية) . بيّن أنه يمكن التعبير عن Z بشكل تكامل باستخدام $v = j(j+1)$ كمتحول مستمر .

٣- احسب ، عندها، طاقة الدوران الوسطية $\bar{E}$ للجزيئة ثنائية الذرة من أجل هذا السلم لدرجات الحرارة .

٤- استنتج عن ذلك الطاقة الوسطية لجزيئة ثنائية الذرة لغاز (حيث يطلب تحديد معنى مختلف الحدود التي ترد في معادلة الطاقة هذه) . ما هي قيمة السعة الحرارية النوعية C_V

تحت حجم ثابت من اجل غاز مثالي ثنائي الذره ؟

٧-I- تشكل كتلة m معلقة بنابض هزازا توافقيا (كلاسيكيا) بتواتر ω في الميكانيك الكوانتي يتميز هزاز كهذا بمجموعة منقطعة من الحالات الطاقية E_n بحيث تكون $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$ يرقم العدد الكوانتي n هذه الحالات . ويمكن ان يأخذ جميع القيم الصحيحة $n=0,1,2,3,.........$ ، كمثال على الهزاز التوافقي يمكن أن تكون ذرة مهتزة حول موضع توازنها في جسم صلب. نفترض أن هذا الهزاز هو في توازن حراري عند الدرجة T سنقوم بحساب طاقته الوسطية $\bar{E}$.

١- عيّن تابع التجزئة z واستنتج بدءاً منه $\bar{E}$.

٢- اعط شكل المنحني $\bar{E} = f(T)$

a - اذا كانت $KT \ll \hbar\omega$ فماذا يمكن أن نقول عن $\bar{E}$ ؟ .

b - اذا كانت $KT \gg \hbar\omega$ فما هي القيمة الحدية لـ $\bar{E}$ ؟ وكيف تتعلق بكل من T و ω ؟ .

II- لنعتبر مجموعة من N هزار توافقي . مهملة التأثير المتبادل، عند درجة الحرارة T . يعتبر هذا انموذجا مقربا لـذرات جسم صلب بفرض أن ω تواتر الاهتزاز الكلاسيكي .

١- عيّن الحرارة النوعية C لهذه المجموعة من الهزازات (بثبات الوسطاء الخارجية) .

٢- اعط شكل المنحني $C = f(T)$. ماذا تصبح قيمة السعة الحرارية عند درجات حرارة مرتفعة ، أي من أجل $KT \gg h\omega$ ؟

II- لكي تعالج الاهتزازات الذرية لجسم صلب يستخدم الميكانيك الكوانتي انموذجا مبسطا يفترض ان كل ذرة من الجسم الصلب تهتز بصورة مستقلة عن الاخريات بنفس التواتر ω في الاتجاهات الثلاث . الجسم الصلب موءلف من N ذرة وتكافىء الى مجموعة من 3N هزاز ، ببعد واحد ، تهتز بالتواتر ω .

١- بفرض أن الجسم الصلب متوازن عند درجة الحرارة T ، أحسب الطاقة الوسطية $\bar{E}$ لهزاز ما واستنتج بدءاً منها الطاقة الوسطية الكلية $\bar{E}$ لذرات الجسم الصلب .

٢- استنتج من ذلك الحرارة النوعية C_V للجسم الصلب وبرهن أنها يمكن أن تأخذ الشكل :

$$C_V = 3R \frac{W^2 e^W}{(e^W - 1)^2}$$

حيث

$$W = \frac{\hbar\omega}{KT} = \frac{\Theta}{T}$$

٣- بيّن أنه من اجل $T \gg \theta$ فاننا نحصل على النتيجة الكلاسيكية $C_V = 3R$ وأن C_V تنتهي الى الصفر عندما $T \longrightarrow \Theta$.

٤- أعط العبارة التقريبية لـ C_V عندما $T \ll \Theta$ وبيّن شكل المنحني $C_V = f(T)$.

IV- ليكن لدينا هزازا ذا بعد واحد غير توافقي تعطى طاقته بالعلاقة $\varepsilon = \frac{P^2}{2m} + b x^4$ ،مجموع طاقتيه الحركية والكامنة . حيث P كمية الحركة و x المتحول الفراغي . لتكن درجة الحرارة T مرتفعة بشكل كاف بحيث يصبح التقريب الكلاسيكي محققا .

١- ما هي الطاقة الحركية الوسطية لهذا الهزاز ؟ قارن مع طاقة الهزاز التوافقي .

٢- ما هي طاقته الكامنة الوسطيه ؟ نفس المقارنة .

٣- ما هي الطاقة الكلية الوسطية .

٤- اذا اعتبرنا N جسيمة تأثيرها المتبادل ضعيف وتهتز كل منها في بعد واحد بالطاقة ε المحدده أعلاه ، ما هي السعة الحرارية النوعية الموليه تحت حجم ثابت ؟

٨- لدينا جملة في حالة توازن ترموديناميكي عند الدرجة T تحتوي مجموعة من N جسيمة مهملة التأثير المتبادل ويمكن لكل منها أن تشغل حالتيطاقة ε_1 أو ε_2 (نفرض أن $\varepsilon_1<\varepsilon_2$) .

١- أوجد الطاقة الوسطية $\bar{E}$ لهذه الجملة . ماذا تصبح $\bar{E}$ عندما $T \longrightarrow 0$ وعندما $T \rightarrow \infty$؟ علل هاتين النتيجتين .

٢- أحسب الحرارة النوعية لهذه الجملة بدلالة $x = \frac{\Delta E}{KT}$ حيث $\Delta E = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$. ارسم المنحنيات الممثلة لـ $\bar{E}(T)$ و $C(T)$ وبيّن أن الحرارة النوعية تُظهر قيمة أعظمية من أجل درجة حرارة معينة (شذوذ Schottky شتكي) .

٣- لوحظت هذه الحالات الشاذه في تغيرات الحرارة النوعية عند درجة حرارة منخفضة من اجل بعض الاجسام الصلبة ،مثلا الاملاح حرارية المغنطيه ،قارن هذه المساهمة $C(T)$ بالحرارة النوعية لمجموعة من الهزازات التوافقيه (المسألة ٢) في الحالة حيث $\Delta E \simeq \frac{K\Theta}{100}$.

٩- لنعتبر جملة مؤلفة من N الكترون موضوعة في السوية الالكترونية للطاقة E . تنقسم هذه السوية حين تطبيق حقل

مغناطيسي الى السويتين $E+\varepsilon$ و $E-\varepsilon$.

١ـ ما هو احتمال الانشغال f للسوية العلوية . أحسب الطاقة الداخلية U للجملة محسوبة ابتداءاً من السوية الاساسية بدلالة f . وبيّن أنه يمكن بشكل عام أن نكتب $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_x = \frac{1}{T}$ حيث S هي انتروبية الجملة ، T درجة الحرارة (ويطلب تحديد x). ثم استنتج ان الانتروبية S تكون دائما موجبة .

٢ـ احسب S بدلالة f بدءاً من عدد التراكيب الممكنة للجملة واستنتج من ذلك أن الانتروبية تمر بقيمة أعظمية ثم أرسم المنحني $S = g(U)$.

٣ـ تحقق من أن لدينا مثلا $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_x$) وبيّن أن مفهوم " درجات الحرارة السالبة " ينتج مباشرة من شكل المنحني $S = g(U)$ وأنه يرتبط بتوزيع الالكترونات في سويتي الطاقة والذي لا يخضع الى قانون بولتزمان .

٤ـ نضع الجملة عند درجة الحرارة $T_1 = -300\ °K$ بتماس مع جملة مطابقة (أو مماثلة) عند درجة الحرارة $T_2 = 300\ °K$. عيّن بمساعدة المنحني $S = g(U)$ درجة حرارة التوازن .

حل المسألة رقم(٩):

١ـ ان انشغال السوية العلوية يساوي :

$$N_E = N \frac{e^{-\varepsilon/\tau}}{e^{\varepsilon/\tau} + e^{-\varepsilon/\tau}}$$

حيـــث $\tau = KT$ وتساوي عندها الطاقة الداخليه الى :

$$U = N\left[\varepsilon f - (1-f)\right]$$

$$U = N\varepsilon\ (2f-1)$$

بملاحظة أن $1 > f > 0$ يكون بالتالي $-N\varepsilon < U < N\varepsilon$

ولما كان $dU = TdS - PdV$ ، $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_x$ حيث تمثل x كل متحول ترموديناميكي يظهر في العلاقة التي تعبر عن dU بدلالة dS ومنه :

$$S = \int \frac{dU}{T} = \int \frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial \tau}\, d\tau = 2N\varepsilon \int \frac{1}{T}\frac{\partial f}{\partial \tau}\, d\tau$$

ولكن :

$$\frac{\partial f}{\partial \tau} = -\frac{\varepsilon}{\tau^2}\left[\frac{-e^{-\varepsilon/\tau}}{\left(e^{\varepsilon/\tau} + e^{-\varepsilon/\tau}\right)} - \frac{e^{-\varepsilon/\tau}\left(e^{-\varepsilon/\tau} - e^{\varepsilon/\tau}\right)}{\left(e^{\varepsilon/\tau} + e^{-\varepsilon/\tau}\right)^2}\right]$$

ولهذا المشتق اشارة المقدار :

$$e^{-x}(e^{x} + e^{-x}) + e^{-x}(e^{x} - e^{-x}) = 2(1 + e^{-2x}) > 0$$

حيث $x = \frac{\varepsilon}{\tau}$ ينتج عن ذلك أن $\frac{\partial f}{\partial \tau} > 0$ وبالتالي $S > 0$

عدد التراكيب الممكنة للجملة هو :

$$W = \frac{N!}{(Nf)!\left[N(1-f)\right]!}$$

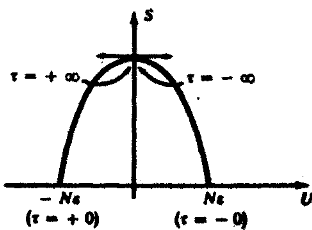
$$LnW = NLnN - N - NfLnNf + Nf - N(1-f)\,Ln\,[N(1-f)] + N(1-f)$$

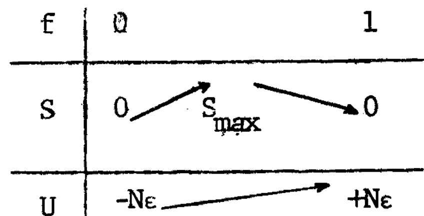
$$LnW = -Nf\,Ln\frac{f}{1-f} - N\,Ln\,(1-f)$$

$$\frac{\partial LnW}{\partial f} = -N\left\{Ln\frac{f}{1-f} - f\left(\frac{1}{f} + \frac{1}{1-f}\right) + \frac{1}{1-f}\right\} =$$

$$= -NLn\frac{f}{1-f}$$

وينعدم هذا المقدار اذا كانت $f = 1-f$ أي $f = \frac{1}{2}$. ولما كان $S = KLnW$ فان الانتروبية S تمر بنهاية عظمى .





f	0		1
S	0 ↗	S_{max} ↘	0
U	$-N\varepsilon$ ↗		$+N\varepsilon$

٢- $S = KLnW$ وبالتالي :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_x = K\frac{\partial LnW}{\partial f}\cdot\frac{\partial f}{\partial U} = NKLn\left(\frac{1-f}{f}\right)\cdot\frac{1}{2N\varepsilon}$$

ولكن :

$$\frac{1-f}{f} = \frac{e^{\varepsilon/\tau}}{e^{-\varepsilon/\tau}} = e^{2\varepsilon/\tau}$$

ومنه :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_x = \frac{K}{2\varepsilon}\,\frac{2\varepsilon}{KT} = \frac{1}{T}$$

انلدرجة الحرارة T اشارة الميل للماس للمنحني $S = g(U)$
ويمكن بالتالي أن تكون سالبة . ونلاحظ أن"درجات الحرارة السالبة"
توافق الى طاقات أكثر ارتفاعا من تلك الموافقه لدرجات حرارة
موجبة : هذه الامكانية في الحصول على درجات حرارة سالبة ترتبط
مباشرة بقانون التوزيع $f(T)$ للالكترونات على السويات والذي
لم يعد يمثل قانون توزع بولتزمان .

٤- ان النقاط الممثلة لكلتا الجملتين تكون متناظرة بالنسبة
لمحور التراتيب على المنحني $S = g(U)$. عند التوازن ، لما كانت
الجملتان متماثلتين فان الطاقات والانتروبيات تكون متساوية . ينتج
عن ذلك أن هذه الجمل تتطور نحو درجة الحرارة $T = \pm\infty$.

الملحق I طريقة مضاريب لاغرانج

طريقة مضاريب لاغرانج :

ليكن لدينا التابع $f(x_1,x_2,\dots\dots,x_n)$ الذي يتبع K متحولا ترتبط فيما بينها وفق العلاقتين التاليتين :

$$g(x_1,x_2,\dots\dots\dots,x_n) = 0$$

$$h(x_1,x_2,\dots\dots\dots,x_n) = 0$$

والذي يجب أن يمر بنهاية عظمى أي $df(x_1,x_2,\dots\dots\dots x_n) = 0$

يجب ان تتحقق ثلاث علاقات بين تفاضلات المتحولات K وهي :

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\partial h}{\partial x_1}dx_1+\frac{\partial h}{\partial x_2}dx_2+\dots\dots+\frac{\partial h}{\partial x_k}dx_k &= \sum_i \frac{\partial h}{\partial x_i}dx_i = 0\\
\frac{\partial g}{\partial x_1}dx_1+\frac{\partial g}{\partial x_2}dx_2+\dots\dots+\frac{\partial g}{\partial x_k}dx_k &= \sum_i \frac{\partial g}{\partial x_i}dx_i = 0\\
\frac{\partial f}{\partial x_1}dx_1+\frac{\partial f}{\partial x_2}dx_2+\dots\dots+\frac{\partial f}{\partial x_k}dx_k &= \sum_i \frac{\partial f}{\partial x_i}dx_i = 0
\end{aligned}\right\} \quad (1)$$

جملة المعادلات(١) هذه تقودنا الى المعادلة :

$$\sum_i \left[\frac{\partial f}{\partial x_i} - \alpha\frac{\partial h}{\partial x_i} - \beta\frac{\partial g}{\partial x_i}\right] dx_i = 0 \qquad (2)$$

حيث α و β وسائط غير معينة تسمى مضاريب لاغرانج .

يمكن بدءاً من جملة المعادلات (1) حساب dx_1 و dx_2 بدلالة $dx_3 \ldots\ldots dx_k$. لنختر α و β بحيث تكونان حلا لجملة المعادلتين التاليتين بمجهولين :

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial x_1} &= \alpha \frac{\partial h}{\partial x_1} + \beta \frac{\partial g}{\partial x_1} \\ \frac{\partial f}{\partial x_2} &= \alpha \frac{\partial h}{\partial x_2} + \beta \frac{\partial g}{\partial x_2} \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

عندها تكتب المعادلة (2) بعد الاخذ بعين الاعتبار جملة المعادلات (3) على الشكل :

$$\sum_{i=3}^{i=k} \left[\frac{\partial f}{\partial x_i} - \alpha \frac{\partial h}{\partial x_i} - \beta \frac{\partial g}{\partial x_i}\right] dx_i = 0$$

ولكن القيم dx_i من أجل $i \geqslant 3$ اختيارية وهذا يتطلب بالتالي أن يكون :

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} - \alpha \frac{\partial h}{\partial x_i} - \beta \frac{\partial g}{\partial x_i} = 0$$

من أجل $i=3,4,\ldots k$. ولما كانت هذه المعادلة محققة أصلا من أجل $i=1,2$ فان المعادلات :

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} - \alpha \frac{\partial h}{\partial x_i} - \beta \frac{\partial g}{\partial x_i} = 0 \qquad (\forall i)$$

تسمح لنا بحساب قيم x_i التي يكون من أجلها للتابع f نهاية مع الاخذ بعين الاعتبار $h=0$ و $g=0$. هذا البرهان لاينطبق فقط عندما ترتبط المتحولات بمعادلتين $g=0, h=0$ ولكننا اخترنا

هذه الحالة لأنها صادفتنا في دراستنا هنا ، ويمكن دون صعوبة تعميم هذا البرهان على حالات يكون فيها عدد العلاقات التي تربط المتحولات اكثر من اثنتين •

الملحق II تقريب سترلنغ

تقريب سترلنغ :

بما أنه يهمنا من هذا التقريب الحالة التي من أجلها تكون n كبيرة جدا . وبالتالي يمكن ايجاد قيمة المقدار $\ln n!$ من أجل هذه الحالة باستخدام تقريب سترلنغ .

بالتعريف لدينا :

$$n! = 1 \times 2 \times 3 \times \ldots\ldots\ldots \times (n-1) \times n$$

$$\ln n! = \ln 1 + \ln 2 + \ldots\ldots\ldots + \ln n$$

$$= \sum_{m=1}^{n} \ln m \qquad (1)$$

يبين الشكل (١- II) تغيرات $\ln m$ بدلالة m حيث يلاحظ أنه من أجل القيم الكبيرة لـ m أن المقدار $\ln m$ يتغير ببطء . ويمثل المجموع المعطى بالعلاقة (١) مساحة المنطقة الواقعة ضمن المستطيلات المبينة بالشكل (١- II) وهذه المسافة تساوي تقريبا المساحة الواقعة تحت الخط المتصل ، وبالتالي فمن أجل القيم العالية لـ n أي $n \gg 1$ يمكن تحويل المجموع الى تكامل أي :

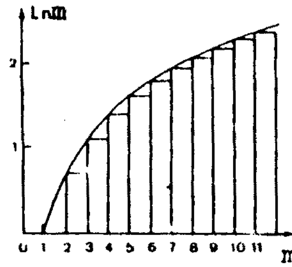
$$\ln n! \simeq \int_{1}^{n} \ln x \, dx = \left[x \ln x - x \right]_{1}^{n}$$

وبالتالي فان :

$$\ln n! = n \ln n - n + 1$$

وبما أن n>> 1 فيمكن اهمال الواحد واعتبار أن :

$$\text{Ln}\, n! \simeq n\, \text{Ln}\, n - n \qquad (II\text{–}2)$$



الشكل(١– II) تغيرات Lnm بدلالة m .

–=–=–=–=–

الملحق III تكاملات Γ

تكاملات Γ :

يعرف التكامل Γ بالعلاقة التالية :

$$\Gamma(s) = \int_0^\infty x^{s-1} e^{-x} .dx \quad (s>0) \qquad (1)$$

ويمكن البرهان رياضيا أن هذا التكامل يملك الخواص التالية :

1. $\Gamma(s+1) = S\,\Gamma(s) \,. \quad \forall\; s>0$

2. $\Gamma(\frac{1}{2}+1) = \frac{1}{2}\,\Gamma(\frac{1}{2})$

3. $\Gamma(\frac{1}{2}) = \sqrt{\pi}$

4. $\Gamma(n+1) = n!$

حيث n عدد طبيعي يمكن أن يأخذ القيم:

$n = 0,1,2,\ldots\ldots\ldots\ldots$

يمكن في بعض الاحيان تعديل تكامل Γ المعطى بالعلاقة السابقة وذلك باستبدال المقدار e^{-x} بالمقدار $e^{-\lambda x}$ وبالتالي يصبح التكامل بالشكل :

$$\int_0^\infty e^{-\lambda x} .x^n \, dx = \frac{1}{\lambda^{n+1}} \int_0^\infty e^{-\lambda x} (\lambda x)^n d(\lambda x)$$

$$= \frac{1}{\lambda^{n+1}} \Gamma(n+1) \qquad (2)$$

حيث

$$S-1 = n \longrightarrow S = n+1$$

مثال :

لنجد قيمة التكامل التالي :

$$\int_0^\infty e^{-\lambda x} . x^{-1/2} dx = \frac{1}{\lambda^{1/2}} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} \quad (3)$$

ويمكن حل التكامل أيضا بتحويله الى الشكل المعطى في العلاقة (1) حيث نفرض أن :

$$\lambda x = u \longrightarrow du = \lambda dx$$

وبما أن :

$$S - 1 = -\frac{1}{2} \longrightarrow$$

$$S = \frac{1}{2}$$

وبالتالي يصبح التكامل السابق بالشكل :

$$\int_0^\infty e^{-\lambda x} . x^{-1/2} dx = \int_0^\infty e^{-u} \left(\frac{u}{\lambda}\right)^{-1/2} \frac{du}{\lambda}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \int_0^\infty e^{-u} . e^{-1/2} du$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}}$$

وذلك باستخدام الخاصة (3) .

مثال :

من المفيد أن نجد قيمة التكامل $\int_0^\infty x^n \cdot e^{-ax^2} \cdot dx$

والذي يمكن تحويله الى تكامل Γ وذلك بفرض أن $y=ax^2$ وبالتالي

نجد أن :

$$\int_0^\infty x^n e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a^{(n+1)/2}} \int_0^\infty y^{(n-1)/2} e^{-y} dy$$

$$= \frac{1}{2a^{(n+1)/2}} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)$$

$$\Gamma(n) = \int_0^\infty e^{-x} x^{n-1} dx.$$

n	$\Gamma(n)$	n	$\Gamma(n)$	n	$\Gamma(n)$	n	$\Gamma(n)$
1,00	1,000 00	1,25	906 40	1,50	886 23	1,75	919 06
1,01	994 33	1,26	904 40	1,51	886,59	1,76	921 37
1,02	988 84	1,27	902 50	1,52	887 04	1,77	923 76
1,03	983 55	1,28	900 72	1,53	887 57	1,78	926 23
1,04	978 44	1,29	899 04	1,54	888 18	1,79	928 77
1,05	973 50	1,30	897 47	1,55	888 87	1,80	931 38
1,06	968 74	1,31	896 00	1,56	889 64	1,81	934 08
1,07	964 15	1,32	894 64	1,57	890 49	1,82	936 85
1,08	959 73	1,33	893 38	1,58	891 42	1,83	939 69
1,09	955 46	1,34	892 22	1,59	892 43	1,84	942 61
1,10	951 35	1,35	891 15	1,60	893 52	1,85	945 61
1,11	947 39	1,36	890 18	1,61	894 68	1,86	948 69
1,12	943 59	1,37	889 31	1,62	895 92	1,87	951 84
1,13	939 93	1,38	888 54	1,63	897 24	1,88	955 07
1,14	936 42	1,39	887 85	1,64	898 64	1,89	958 38
1,15	933 04	1,40	887 26	1,65	900 12	1,90	961 77
1,16	929 80	1,41	886 76	1,66	901 67	1,91	965 23
1,17	926 70	1,42	886 36	1,67	903 30	1,92	968 78
1,18	923 73	1,43	886 04	1,68	905 00	1,93	972 40
1,19	920 88	1,44	885 80	1,69	906 78	1,94	976 10
1,20	918 17	1,45	885 65	1,70	908 64	1,95	979 88
1,21	915 58	1,46	885 60	1,71	910 57	1,96	983 74
1,22	913 11	1,47	885 63	1,72	912 58	1,97	987 68
1,23	910 75	1,48	885 75	1,73	914 66	1,98	991 71
1,24	908 52	1,49	885 95	1,74	916 83	1,99	995 81
						2,00	1,000 00

الملحق IV حساب تقريبي للتكامل فيرمي عندما $\alpha \longrightarrow -\infty$

ـ حساب تقريبي لتكامل فيرمي عندما $\alpha \longrightarrow -\infty$

$$I = \int_0^\infty \frac{f(x)dx}{e^{\alpha+x}+1}$$

بفرض $\alpha + x = Y$

$$I = \int_\alpha^\infty \frac{f(Y-\alpha)\,dY}{e^Y+1} = \int_\alpha^0 \frac{f(Y-\alpha)\,dY}{e^Y+1} + \int_0^\infty \frac{f(Y-\alpha)dY}{e^Y+1}$$

بتبديل Y بـ $-Y$ فاننا نعدل التكامل الاول ونجد :

$$I = \int_0^{-\alpha} \frac{f(-Y-\alpha)\,dY}{e^{-Y}+1} + \int_0^\infty \frac{f(Y-\alpha)\,dY}{e^Y+1}$$

ضمن هذه الشروط : $x = -Y-\alpha$ في التكامل الاول و $x = Y-\alpha$ في التكامل الثاني.ولكن :

$$\frac{1}{e^{-Y}+1} = 1 - \frac{1}{e^Y+1}$$

ومنه نجد

$$I = \int_0^{-\alpha} f(-Y-\alpha)\,dY - \int_0^{-\alpha} \frac{f(-Y-\alpha)\,dY}{e^Y+1} + \int_0^\infty \frac{f(Y-\alpha)\,dY}{e^Y+1}$$

$$I = \int_0^{-\alpha} f(x)dx + \int_0^{\infty} \frac{[\, f(Y-\alpha) - f(-Y-\alpha) \,]\, dY}{e^Y + 1}$$

وبتعويض $\int_0^{-\alpha}$ بالتكامل $\int_0^{+\infty}$ في التكامل الثاني لأنه عندما $\alpha \longrightarrow -\infty$ فان شكل تابع فيرمي يكون بحيث :

$$\int_{\infty}^{-\alpha} \frac{f(-Y-\alpha)\, dY}{e^Y + 1} \longrightarrow 0$$

لنقم بنشر التكامل وفق سلسلة تايلور :

$$f(-\alpha+Y) = f(-\alpha) + Y\, f'(-\alpha) + \frac{Y^2}{2!} f''(-\alpha) + \frac{Y^3}{3!} f'''(-\alpha) + \ldots\ldots$$

$$f(-\alpha-Y) = f(-\alpha) - Y\, f'(-\alpha) + \frac{Y^2}{2!} f''(-\alpha) - \frac{Y^3}{3!} f'''(-\alpha) + \ldots\ldots$$

ومنه نجد

$$I = \int_0^{-\alpha} f(x)dx + 2f'(-\alpha) \int_0^{\infty} \frac{YdY}{e^Y+1} + \frac{1}{3} f'''(-\alpha) \int_0^{\infty} \frac{Y^3\, dY}{e^Y + 1} + \cdots$$

ولكن :

$$\int_0^{\infty} \frac{Y^{2n-1} dY}{e^Y+1} = \frac{\pi^{2n}}{2n} (2^{2n-1} - 1) \cdot \frac{B_{2n}}{(-1)^{n+1}}$$

حيث B_{2n} تمثل كثير حدود برنولي والذي يمكن حسابه (انظر Higher transcendental function H.Bateman, McGraw-Hill,1953)

$$B_2 = \frac{1}{6} \quad , \quad B_4 = -\frac{1}{30} \quad , \quad B_6 = \frac{1}{42} \quad , \quad B_8 = -\frac{1}{30}$$

ومنه نجد

$$I = \int_0^{-\alpha} f(x)dx + 2f'(-\alpha)\ \frac{\pi^2}{12} + \frac{1}{3}\ f'''(-\alpha)\ \frac{7\pi^4}{120} + \ldots\ldots.$$

$$I = \int_0^{-\alpha} f(x)dx + \frac{\pi^2}{6}\ f'(-\alpha) + \frac{7\pi^4}{360}\ f'''(-\alpha) + \ldots\ldots\ldots$$

حساب التكامل

$$I = \int_0^{\infty} \frac{dx}{e^{\alpha+x} \pm 1}$$

بفرض $u = e^{\alpha+x}$ ، $0 < x < \infty$ ، $e^{\alpha} < u < \infty$

$$du = e^{\alpha+x}\ dx$$

$$dx = \frac{du}{u}$$

$$I = \int_{e^{\alpha}}^{\infty} \frac{du}{u(u \pm 1)}$$

$$I = \int_{e^{\alpha}}^{\infty} \frac{\pm du}{u} + \int_{e^{\alpha}}^{\infty} \frac{\mp du}{(u \pm 1)}$$

$$I = \left[\pm \ Lnu \mp Ln(u \pm 1) \right]_{e^{\alpha}}^{\infty}$$

ويكون من أجل غاز فرمي – ديراك :

$$I = \left[Ln \frac{u}{u+1} \right]_{e^{\alpha}}^{\infty} = Ln\ (1 + e^{-\alpha})$$

ومن أجل غاز بوزه - اينشتاين :

$$I = \left[Ln \frac{u-1}{u} \right]_{e^{\alpha}}^{\infty} = - Ln(1- e^{-\alpha})$$

-=-=-=-=-

الأحرف اليونانية

Α	α	alpha
Β	β	beta
Γ	γ	gamma
Δ	δ, ∂	delta
Ε	ϵ	epsilon
Ζ	ζ	zeta
Η	η	eta
Θ	θ, ϑ	theta
Ι	ι	iota
Κ	κ, $\varkappa$	kappa
Λ	λ	lambda
Μ	μ	mu
Ν	ν	nu
Ξ	ξ	xi
Ο	o	omicron
Π	π	pi
Ρ	ρ	rho
Σ	σ	sigma
Τ	τ	tau
Υ	υ	upsilon
Φ	ϕ, φ	phi
Χ	χ	chi
Ψ	ψ	psi
Ω	ω	omega

ثوابت فيزيائية مفيدة

سرعة الضوء $C = 2{,}997993 . 10^{8}\ m/s$

ثابت بلانك $h = 6{,}6253 . 10^{-34}\ J.S$

$\hbar = 1{,}0544 . 10^{-34}\ J.S$

الشحنة العنصرية $|e| = 1{,}6021 . 10^{-19}\ C$

كتلة الالكترون الساكن $m_e = 9{,}1083 . 10^{-31}\ Kg$

كتلة البروتون الساكن $m_p = 1{,}67243 . 10^{-27}\ Kg$

كتلة النيوترون الساكن $m_n = 1{,}67474 . 10^{-27}\ Kg$

ثابت بولتزمان $K = 1{,}3804 . 10^{-23}\ J/K$

ثابت ريدبرغ $R = 1{,}096777 . 10^{7}\ m^{-1}$

الطاقة المرتبطة بالالكترون فولت $1ev = 1{,}6021 . 10^{-19}\ J$

طول الموجه المرتبط بواحدالكترون فولت $\lambda_{ev} = 1{,}2398 . 10^{-6}\ m$

ماغنتون بور $\mu_B = 0{,}92731 . 10^{-23}\ Am^2$

العزم المغناطيسي للالكترون $\mu_e = 1{,}001145358\ \mu_B$

الماغنتون النووي $\mu_N = 0{,}505038 . 10^{-26}\ Am^2$

العزم المغناطيسي للبروتون $\mu_p = 2{,}79275\ \mu_N$

العزم المغناطيسي للنيوترون $\mu_n = 1{,}91342\ \mu_N$

طول موجة كومبتون :

ـ بالنسبة للالكترون	$2,42626.10^{-12}$ m
ـ بالنسبة للبروتون	$1,32141\ .10^{-15}$ m
ـ بالنسبة للنيوترون	$1,31959\ .10^{-15}$ m
واحدة الكتلة الذرية	1 u.m.a= $1,6598.10^{-24}$ Kg
الطاقة المكافئة للكتلة	1 Kg= $5,6100.10^{29}$ MeV
	1 u.m.a= 931,141 MeV



1. BECKER.R., Theory of heat (1967) p. 380

2. BRIAND.J.,et CLERC.R.L., Thermodynamique ,intiation a la Thermodynamique par la statistique (1983) p. 334.

3. BRUHAT.G., Thermodynamique (1968) p.888.

4. CHAHINE C.,DEVAUX P. , Thermodynamique Statistique (1976) p.474

5. DESSAUX O., GOUDMAND P., LANGRAND.F., Thermodynamique statistique chimique (1982) p.154.

6. GERL M.,JANOT C., Thermodynamique et Physique Statistique (1970) p.212.

7. GIBBS J.W.,Elementary Principles in Statistical Mechanics (1902) edition(1960) p.208.

8. HULIN-JUNG N., KLEIN J. , Mecanique quantique - Thermodynamique T.D.(1970) p.304.

9. KITTEL C. Elementary Statistical Physics(1958) p.228.

10. KITTEL C., Introduction to Solid State Physics (1976)

11. KITTEL C., KRUEMER H., thermal Physics(1977)p.476.

12. KOMPANEYETS A.S., Theoretical Physics(1961)p.616.

مع الاستفاده من الترجمة العربية لهذا الكتاب

13. LANDAU L., LIFTCHITZ E., Physique Statistique (1967) p.584.

14. LUMBROSO H., Thermodynamique (problemes resolues) (1982) p.434.

15. MORSE P.M., Thermal Physics(2ed edition)(1969), p.432.

16. PACAULT A., Eléments de Thermodynamique Statistique(1963), p.358.

17. POINTON A.J., An introduction to Statistical Physics For student (1967) p.202.

18. REIF F., Fundamentals of Statistical and Thermal Physics (1965)p.652.

Statistical Physics (1965)

19. ROCARD Y., Thermodynamique (1967) p.564.

20. RUMER Yu.B., RYVKIN M.Sh., Thermodynamics, Statistical physics and Kinetics(1980)p.600.

21. SEARS F.W., Thermodynamics (1953) p.374.

22. SEARS F.W. , SALINGER G.L., Thermodynamics Kinetic Theory and Statistical Thermodynamics, (1978)p.302.

23. TODA M., KUBO R., SAITÔ N., Statistical Physics I " Equilbrium Statistical Mechanics"(1983) p.249.

د. محمد خير أحمد – مبادىء الاحصاء الرياضي ،(١٩٨١)جامعة تشرين.

* * *

المصطلحات العلمية (فرنسي - عربي)

-A-

Adiabatique (transformation...) كظوم (تحول ....)

Agitation thermique هيجان حراري

Aléatoire عشوائـــــي

Approximation يكون تقريـــــب

— des statistiques quantiques

تقريب الاحصاءات الكوانتيه

— de Stirling تقريب ستيرلنغ

Assemblé تجمع ،حشـــــد

-B-

Bande d'energie عصابة طاقـــــة

Bidimensionnel ثنائي الابعـــــاد

Binomial(distribution..) ثنائي الحد(توزيع ....)

Bosé–Einstein(Répartition de....)

بوزه ـآينشتاين (توزع .....)

–(statistique de....)

بوزه ـآينشتاين (احصاء ....)

Bosons بوزونات

-C-

Canonique (ensmble..)	قانوني (طاقم...)
Cellules d'extension en phase	خلايا اتساع في فراغ الطور
Chaleurs specifiques	سعات حرارية
Combinaisions	المتوافقات (التراكيب)
Combinatiore(analyse)	التحليل التوافقي
Conditions d'équilibre	شروط التوازن
Configuration	الوضع النسبي ، هيئة
Conservation	انحفاظ (محفوظ)
Continue(du discontinu au...)	مستمر(من المنقطع الى...)
Constante d'équilibre	ثابتة التوازن
contrainte	قيد
Corps noir	جسم أسود
Covolume	حجم مرتبط

-D-

Debye (loi de....)	قانون ديباي
-(température caractéristique de...)	درجة الحرارة المميزه لديباي
Dégénérescense	انطباق
-(cas de faible....)	حالة انطباق ضعيف
-(cas de forte....)	حالة انطباق قوي
Densité(de probabilité)	كثافة (الاحتمال)

Discernables(particules...)	متمايزة (جسيمات...)
Discontinu	منقطع
Distribution(Loi de....)	توزيع أو توزع (قانون ..)
—des particules	توزيع الجسيمات
—La plus probable	التوزيع الاكثر احتمالا
Disordre	عدم انتظام (فوضى)

-E-

Electroniques(somme d'états...)	الالكترونية (مجموع الحالات ...)
Énergie	طاقة
—Calorifique	ـ حرارية
— Cinétique	ـ حركية
— Interne	ـ داخلية
— Libre(de HELMHOLTZ)	ـ حرة (لهيلمهولتز)
Ensemble	طاقم (انظرالفصلالعاشر)
—Canonique	الطاقة القانوني
— de GIBBS	طاقم جيبس
— grand cononique	الطاقم القانوي الكبير
— Microcanonique	الطاقم القانوي المجهري
Enthalpie	الانتالبية
—Libre(de GIBBS)	الانتالبية الحرة (لجيبس)
Entropie	الانتروبية
—Statistique	الانتروبية الاحصائية

Équation de SCHRÖDINGER	معادلة شرودينغر
Equilibre	توازن
Equipartition de l'énergie	التوزع المتساوى للطاقة
Espace de phase(s)	فراغ الطور
État quantique	حالة كوانتية
Événement	حدث
Explicitement	بشكل ظاهر ،بوضوح

-F-

Facteur de symetrie	عامل تناظر
FERMI(intégral de....)	فيرمي (تكامل ...
FERMI–DIRAC(Gaz de...)	غاز فيرمي ـ ديراك
–(répartition de...)	توزع فيرمي ـ ديراك
–(Statistique de...)	احصاء فيرمي ـ ديراك
Fermions	فرميونات
Fluctuation quadratique moyenne	الترجح التربيعي الوسطي
–relative	الترجح النسبي
–spontanéé	ترجح تلقائي (ذاتي)
Fonction	تابع
–de partition	تابع التحاص
– de distribution	تابع توزع
–d'onde	تابع موجة
– – antisymétrique	ـــ غير تناظر
– – symétrique	ـ ـ متناظر

Fonctionnel des intégrales premières

تابـــع للتكاملات الأولية

Fréquence de vibration — تواتر الاهتزاز

-G-

Gaz — غاز

- complètement dégénéré — ـ تام الانطباق
- de boson — الغاز البوزوني
- de fermion — الغاز الفيرميوني
- parfait — الغاز المثالي (الكامل)
- de photons — الغاز الفوتوني
- de phonons — الغاز الفونوني

Grandeurs — مقادير

- compatibles — ـ منسجمة
- incompatibles — ـ غير منسجمة
- Thermodynamique — ـ ترمودينامكية

Grand canonique(ensemble..)

القانوني الكبير (الطاقم ...)

-H-

HAMILTONIENNE(function...) — الهاملتوني (التابع....)

HEISENBERG (Principe d'indetermination d'...)

مبدأ الشك لهايزنبرغ

Hyperéspace — فراغ معمم

Hypersurface — سطح معمم

-I-

Impulsion	دفع (كمية حركة)
Indépendantes(variables...)	مستقلة (متحولات ...)
Indiscernables(particules...)	غير متمايزة (جسيمات ...)
Information(Theorie d '..)	النظرية المعلوماتية
Interaction(particules en..)	جسيمات متفاعلة أو متبادلة التأثير
Irréversible (transformation)	غير عكوس (تحول ...)

-L-

LAGRANGE(fonction de...)	تابع لاغرانج
— (multiplicateurs de....)	مضاريب لاغرانج
Limite thermodynamique	الحد الترموديناميكي
Loi	قانون

-M-

Macroscopique(état..)	ماكروسكوبية (حالة ....)
MAXWELL—BOLTZMANN(Gaz de..)	غاز ماكسويل بولتزمان
—(statistique de...)	احصاءماكسويل بولتزمان
Message	رسالة
Microcanonique(ensemble...)	القانون المجهري (الطاقم...)
Microscopiqe(état....)	ميكروسكوبية أومجهرية (حالة...)
Molecule diatomique	جزيئة ثنائية الذرة

– Ortho	ذات سبين متواز (اورتو)
– Para	ذات سبين متعاكس (بارا)
Mouvement de rotation	حركة دورانية
– de translation	انسحابية
– de vibration	اهتزازية
Moyenne	قيمة متوسطة أو وسطى

-N-

NERNST(principe de...)	نرنست (مبدآ)
Niveau d'énergie	سوية طاقة
– de FERMI	سوية فيرمي
Nombre d'états quantiques	عدد الحالات الكوانتية
–d'occupation	عدد الانشغال
Nucleaire(somme d'états...)	النووية (مجموع الحالات ...)

-O-

Observée(valeur...)	ملاحظة(قيمة...)
Oscillateur harmonique	هزاز توافقي

-P-

Parmutations	تبديلات
Poids statistique	الوزن الاحصائي
Potentiel chimique	الكمون الكيميائي
Pression interne	الضغط الداخلي
Principe d'indiscernabilité	مبدأ عدم التمايز
Probabilité	احتمال

— composé	ـ مركب
— Thermodynamique	ـ ترموديناميكي
— Totale	ـ كلي

-Q-

Quantiques(statistiques..)	كوانتية (احصاءات...)
Quantité de Chaleur	كمية حرارة
— Thermodynamique	كمية ترمودينا ميكية

-R-

Rayonnement Thermique	اشعاع حراري
Répartition(Loi de...)	توزع (قانون....)
Réversible (Transformation..)	عكوس (تحول ...)
Rotateur libre	دوار حر
— Plan	ـ مستو
Rotation	دوران

Rotation(Température caractéristique de...)

دورانية (درجة الحرارة المميزة للحركة...)

-S-

Singularité	فردية ، وحدانية
Sommes d'états	مجموع الحالات
— — éléctroniques	ـ ـ الالكترونية
— — nucléaires	ـ ـ النووية
— — de Rotation	ـ ـ الدورانية
— — de translation	ـ ـ الانسحابية
— — de vibration	ـ ـ الاهتزازية

Spin	سبين
Symétrie(nombre de...)	التناظر(عدد...)
Systeme isolé	جملة معزولة
- ouvert	- مفتوحة
- Parfait	مثالية أو كاملة

-T-

Températeur caractéristique	درجة حرارة مميزة
- - de translation	درجة الحرارة المميزة للحركة الانسحابية
Trajectoire	مسار
Translation	انسحاب
- bidimensionnel ox,oy	حركة انسحابية وفق اتجاهين من الفراغ
- tridimensionnel	حركة انسحابية وفق الاتجاهات الثلاثةمن الفراغ
Travail	عمل

-V-

Valeurs moyennes	قيم وسطى
Variance	تشتت
Vibration	اهتزاز
-(temperateur caracteristique de...)	اهتزازية (درجة الحرارة المميزة للحركة ...) .
Vitesses(Loi de distribution des...)	السرع(قانون توزع..)

* * *

المصطلحات العلمية (انكليزي - عربي)

— A —

Absolute	مطلق
Absorption	امتصاص
Activation	تنشيط
Additive	جمعي
Adiabatic	اديباتيكي (كظوم)
Amorphous	لابلوري
Anharmonic	غير توافقي
Anisotropic	متباين المناحي (لامتناهي)
Alkalimetals	معادن قلوية
Antisymmetric	لامتناظر
Angular momentum	عزم زاوي
Avogadro number	عدد افوكادرو
Atom	ذرة
Allowed	مسموحة
Approximation	تقريب
Angular	زاوي
Actual value	القيمة الفعلية او الحالية

— B —

Band	عصابة
Bias	تغذية

Barrier	حاجز
Bonding energy	طاقة الارتباط
Bosons	بوزونات
Black body	جسم اسود
Bond	رابطة
Bose	بوزة (عالم)
Boundary conditions	الشروط الحدية
Bosē Einstein statistics	احصاء بوزه ـ آينشتاين

— C —

Capacity	سعة
Carriers	حاملات
Characteristics	ميزات
Change of state	تغير الحالة
Coefficient	معامل
Coherent	منسجم (متوافق)
Conditions	شروط
Condensation	تكاثف
Compensation	تعديل
Conduction	نقل
concentration	تركيز
Conductivity	ناقلية
Conservation	انحفاظ

Critical	حرج
Crystal	بلورة
Current	تيار
Curve	منحني
Continuity	استمرار
Coordinates	احداثيات
Cubic	مكعب
Curie	كوري (عالم)
Collision	تصادم
Chemical potential	الكمون الكيميائي

— D —

Degeneracy	انطباق (انحطاط)
Degenerate	منطبق (منحط)
Density	كثافة
Density of state	كثافة الحالات
Detector	كاشف
Difinition	تعريف
Debye	ديباي عالم
Degree	درجة
Debye characteristic temperature	
Degree of freedom	درجة حرية
Density	كثافة
Diatomic	ثنائي الذرة

Discontinuity	انقطاع ، عدم استمرار
Distribution	توزع
Displacement	انزياح
Distribution function	تابع التوزع
Disorder	عشوائي
Dulong–Petit	العالمان دولنغ وبيتي

– E –

Electron gas	غاز الكتروني
Effect	اثر ، مفعول
Elastic	مرن
Effective	فعال
Electromagnetic	كهرطيسي
Emission	اصدار
Energy	طاقة
Enthalpy	انتالبية
Entropy	انتروبية
Equation	معادلة
Equilibrium	توازن
Equipartion	تساوي التوزع
Equivalent	تكافوء
Exchange	تبادل
Excitation	اثارة (تهييج)
Exclusion	استبعاد

Einstein	اينشتاين (عالم)
Expansion	تمــــدد
Extrinsic	لاذاتي
Ensemble	طاقم
Equipartition of Energy	التوزع المتساوي للطاقة

— F —

Factor	عامل (مضروب)
Fermions	فيرعونات
Fermi–Dirac	(العالمان)فيرمي – ديراك
Field	حقل
Free electron	الكترون حر
Frequency	تواتر
Fluctuation	ترجح
Fluid	سائل
Free energy	طاقة حرة
Fermi energy	طاقة فيرمي
Fluctuation probability	احتمال الترجح
Fuller equilibrium	التوازن الأكمل

— G —

Gas	غاز
Gibbs	جيبس (عالم
Gradient	تدرج
Generation	تولد

	مجموعة
Gravitiation	جاذبية
Gap	فاصل
Ground state	الحالة الارضية (الصفرية) اخفض حالة ممكنة

— H —

Hamiltonian	موءثر هامليتون
Harmonic oscillator	هزاز توافقي
Heat	حرارة
Heat equilibrium	توازن حراري
Heat capaicty	سعة حرارية
Homogeneous	متجانس
Heisenberguncertainity principle	مبدأ الشك للعالم هايزنبرغ
Heterogeneous	غير متجانس
Helmholtz	هلمهولتز(عالم)

— I —

Ion	ايون (شاردة)
Indistinguish	عدم التمايز
Integral	تكامل
Induction	تحريض
Interaction	تاثير متبادل
Internal	داخلي

Intermolecular forces	قوى ترابط جزيئية (بين الجزيئات)
Intensity	شدة
Intrinsic	ذاتي
Ionization	تأين
Isotropic	متماثل المناحي
Isochore	متساوي الحجم
Isolated	معزول
Isotherm	متساوي درجة الحرارة
Isobar	متساوي الضغط
Inert gas	غاز خامل
Information theory	النظرية المعلوماتية

— J —

Joule	جول (العالم)
Junction	وصلة (اتصال)

— L —

Lattice	شبكة
Level	سوية
Lifetime	عمر
Localized	متوضع (متمركز)
Longitudinal	طولي
Luminescence	تألق
Lagrange	لاغرانج (عالم)
Laplace	لابلاس

Low	قانون
Linear	خطي

— M —

Macroscopic	ماكروسكوبي
Mass	كتلة
Maxwell	ماكسويل (عالم)
Mean value	قيمة وسطى
Microscopic	ميكروسكوبي
Mean velocity	سرعة وسطي
Mean free path	مسار حر وسطي
Magnetization	تمغنط
Mobility	حركية
Mode	نمط
Magnetic moment	العزم المغناطيسي
Mole	مول
Molecule	جزيئه
Momentum	كمية الحركة (الدفع)
Monoatomic	وحيد الذرة
Motion	حركة
Model	نموذج
Mean square fluctuation	الترجح التربيعي الوسطي
Maxwell–Boltzman distribution	توزع ماكسويل ـ بولتزمان
Mean square velocity	السرعة التربيعية الوسطية

Maxwell –Boltzman statistics	احصاء ماكسويل ـ بولتزمان

— N —

Negative	سالب
Nernst	نرنست (عالم)
Normal condition	شرط نظامي
Normalization	تنظيم (معايرة)
Number	عدد

— P —

Parameter	وسيط
Particle	جسيمة
Pauli	باولي (عالم)
Phase	طور ، طوري
Pauli exclusion principle	مبدأ الاستبعاد لباولي
Phase transition	تحول طوري
Phonon	فونون
Photon	فوتون
Phenomenon	ظاهرة
Planck	بلانك (عالم)
Point	نقطة
Positive	موجب
Potential	كمون
Pressure	ضغط
Principle	مبدأ

Probability	احتمال
Process	عملية وآلية (تحول)
Pure	نقي
Permeability	نفوذية
Period	بعد(فترة)
Perturbation	اضطراب
probability distributions	توزيعات الاحتمال

— Q —

Quantum	كم (كوانتم) كمومي
Quantization	تكميم
Quantum mechanics	ميكانيك كوانتي
Quantity	كمية ،مقدار
Quasi–	شبه
Quasi–Particle	شبة جسيم او شبه جنيمة
Quasielastic	شبه مرن

— R —

Ratio	نسبة
Radiation	اشعاع
Rayleigh–Jeans	العالمان رايلي وجينز
Relative	نسبي
Relation	علاقة
Region	مجال ، منطقة
Random	عشوائي

Reciprocal	عكسي
Rectangular	مستطيل
Reduced	مختزل
Relaxation	استرخاء
Resistivity	مقاومة نوعية
Root mean square	الجذر التربيعي الوسطي

– S –

Saturation	اشباع
Scalar	سلمي
Scattering	تبعثر(تشتت)
Series	سلسلة
Semiconductor	نصف ناقل
Semipermeable	نصف منفذ
Solid	صلب
Source	منبع
Spin	سبين
Splitting	انشطار
Specific heat	حرارة نوعية
Spectrum	طيف
Spontaneous	تلقائي
Stability	استقرار
State	حالة
Stationary	مستقر

Statistical	احصائي
Stefan	ستيفان(عالم)
Sum of state	مجموع الحالات
System	جملـــة
Structure	بنية
Steady state	حالة مستقرة

— T —

Theorem	نظرية (مبرهنة ، دعوى)
Tetragonal	رباعي
Theory	نظرية
Transition	تحول [illegible]قال
Transversal	عرضي
Transform	تحويل
Thermal	حراري
Thermodynamic	ترموديناميك (التحريك الحراري)
Total	كلي

— U —

Universal	عالمي
Unit	وحدة
Unperturbed	غيرمضطرب

— V —

Vacuum	خلاء
Value	قيمة
Vibration	اهتزاز

Viscosity	لزوجة
Volume	حجم
Vector	شعاع (متجهة)

— W —

Width of distribution	عرض مجال التوزيع
Weighing Factor	معامل الوزن

*   *   *

الفهرس

الفصل الاول

مبادئ نظرية الاحتمـــالات

الفصل الثانـــــي

الاسس التي تقوم عليها الفيزياء الحرارية

الفصل الثالـــث

قوانين التوزع الاحصائيـــــة

الفصل الرابـــع

التوزعات الاحصائية والمقاديرالترموديناميكية

الفصل الخامس

مجموع الحالات (تابع التحاص)

الفصل السادس

تطبيقات الاحصاء التقليدي (احصاء ماكسويل ـ بولتزمان)

الفصل السابع

تعيين الوسيط α في الاحصاءات الكوانتية

الفصل الثامن

تطبيقات الاحصاء الكوانتي I (احصاء بوزة ـ اينشتاين)

الفصل التاسع

تطبيقات الاحصاء الكوانتي II (احصاء فيرمي – ديراك)

الفصل العاشر

مدخل الى احصاء جيبس

مفهوم طاقم جيبس والانتروبية الاحصائية

الفصل الحادي عشر

احصاء جيبس

الفصل الثاني عشر

نظرية الترجحات

الملاحق

جدول الخطأ والصواب

رقم الصفحة	السطر	الخطأ	الصواب
١٦	٥من الأسفل	المرات N .. (ونسمي ..)	المرات n ..(ونسميه ..)
٢٣	٦	ترجمات	ترجحات
٢٤	٣	المتممة	المعممة
٢٦	محور فواصل الشكل	n	n / N
٢٨	٢	$\sqrt{\frac{N}{2}}$	$\sqrt{N}\ /2$
٢٨	٧ من الأسفل	كثافة الترجح	الكثافة
٢٩	١٠	W (a) - W (b)	W (b) - W (a)
٣٣	٢	الفيزياء الحرارية	الفيزياء الحرارية الاحصائية
٣٧	١٢	الموجي للتابع	للتابع الموجي
٣٨	١٠	متناظرة	متناظر
٥١	٥ من الأسفل	N!	$N_i\,!$
٥٢	٤	C	C_i
٥٣	١١ و ١٥	تراتيب	تراكيب
٥٥	العلاقة (3.4)	$+ g_i \left(\frac{N_i}{g_i} \right. +$	$+ g_i Ln \left(\frac{N_i}{g_i} \right. +$
٥٩	٣ من الأسفل	$\sum_i N_i - \varepsilon_i$	$\sum_i N_i\, \varepsilon_i$
٦٨	٦ من الأسفل	الحالة ١	حالة ١

رقم الصفحة	السطر	الخطأ	الصواب
٧٢	١	$S = \sum_i P_i = 1$	$\sum_i P_i = 1$
٧٥	٥	$+N \, Ln \, Z$	$+N \, Ln \, N$
٧٦	١١	$\sum_i (N_i \varepsilon_i + N_i^1 \varepsilon_i^1)$	$\sum_i N_i \varepsilon_i + \sum_i N_i' \varepsilon_i'$
٧٧	٥	$-\alpha$	$-\alpha'$
٩٠	٨	U / KT	U / T
٩٥	١٠	التي	بحيث
٩٨	العلاقة (5.20)	الأس	$e^{-J(J+1)\frac{\theta_r}{T}}$
٩٩	٨	عدد زوجي	عدد كتلة زوجي
١٣٠	٥ يمين	$\sum_{-\infty}^{+\infty}$	$\sum_{0}^{\infty}$
١٣٠	٢ و ٣ يسار	ε_i	ε
١٣٤	٢	4π	2π
١٣٤	٤	$d\varepsilon$	dS
١٣٦	٨ يسار	$dg = \int$	$dg = \frac{1}{h} \int$
١٤٤	٦	$e^{a x^2}$	$e^{-a x^2}$
١٦٩	١	t	T
٢١٣	٨	$\overline{U}$	$\overline{u}$
٢١٩	٣	$\overline{\varepsilon} \, (\omega)$	$\overline{u} \, (\omega)$

رقم الصفحة	السطر	الخطأ	الصواب
٢٤٨	العلاقة (10.5)	الحد الأخير	احذف النقطة فوق ∂q_i من المقام
٢٥٦	٢ من الأسفل	ينعدم تابع	ينعدم مشتق تابع
٢٦٢	٤ من الأسفل	معروفة	معدومة
٢٦٣	٤ و ٥ من الأسفل	$H\psi$	$\widehat{H}\,\psi$
٢٦٨	٧ من الأسفل	تقريباً من	تقريباً أكبر من
٢٧٠	٥ من الأسفل	المثلة	المثل
٢٧١	٨	$\sum^{W}$	$\sum^{W-1}$
٢٨١	١ و ٢ من الأسفل يمين	$\frac{\partial \mathrm{Ln}\, W}{\partial \eta_i}$	$\frac{\partial \mathrm{Ln}\, W}{\partial N_i}$
٢٨٩	٧	$\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j}$	$\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S, P, n_j}$
٢٩٦	٥	$-\frac{NU}{T}$	$-\frac{N\mu}{T}$
٢٩٧	العلاقة (11.52) تصبح		$P = KT\,\frac{\mathrm{Ln}\,\zeta}{V} = KT\left(\frac{\partial \mathrm{Ln}\,\zeta}{\partial V}\right)_{\mu\,.\,T}$
٣٠٣	١	غير متمايزة	متمايزة
٣٠٥	العلاقة (11.70)	$\sum_{n_i} e$	$\sum_{n_i} n_i e$
٣٠٦	٥	$(1 + e$	$(1 \mp e$
٣١٣	٣	الحد الأول من الطرف الأيمن للمعادلة	$\sum_{N} Ne$
٣٣٠	تمرين ٤	z	Z